gungen, die sich durch einen Mechanismus nicht darstellen lassen, nützliche Dienste leisten.

Herr W. Prokesch, Optiker in Wien, Laimgrube Nr. 46, verfertiget derlei Apparate mit grösster Präcision und liefert auf Verlangen auch Bilder hiezu.

Revision der bisherigen Analysen einiger Bestandtheile der Fette.

Von **Dr. J. J. Pohl.**

Seit den neuesten Arbeiten von Heintz [1]) über die Zusammensetzung mehrerer Fett-Arten, durch welche eben so wichtige als überraschende Resultate gewonnen wurden, ist gewiss die Aufmerksamkeit vieler Chemiker abermals auf diese Bestandtheile des Pflanzen- und Thierkörpers gerichtet. Vor kurzem noch lehrte uns fast jede Untersuchung von Fett-Arten, neue Fettsäuren kennen, wodurch das Studium derselben äusserst erschwert wurde; jetzt ist durch Görgey [2]), der die Identität der Cocinsäure von Bromeis [3]) mit der Laurostearinsäure zeigte, und auf die wahrscheinliche Nicht-Existenz der Cocinsäure von Saint-Evre [4]) im gewöhnlichen Cocosnuss-Öl hinwies, ferner eben durch Heintz, eine Reduction der Anzahl bisher bekannter Fettsäuren erfolgt, und dadurch die complicirte Zusammensetzung mancher Fette auf eine weit einfachere zurückgeführt worden. Die wichtigsten Resultate dieser neueren Forschungen, welche hier unmöglich übergangen werden können, sind:

Der Stearinsäure, bereits von Redtenbacher [5]) sorgfältig untersucht, kommt nicht die Formel $C_{68}\ H_{68}\ O_6$ zu, wie man bisher in Folge der Benutzung eines fehlerhaften Äquivalentes des Kohlenstoffes, zur Berechnung desselben annahm, sondern die richtige Zusammen-

---

[1]) Poggendorff's Annalen, 84. Band, Seite 221 und 238; 87. Band, Seite 21 und 553.

[2]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, I. Band, Abtheilung 2, Seite 37.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 35. Band, Seite 277.

[4]) Annales de chimie et de physique, III. série, t. 20, pag. 91.

[5]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 35. Band, Seite 46.

setzung dieser Säure wird durch $C_{36}\ H_{36}\ O_4 = HO,\ C_{36}\ H_{35}\ O_3$ ausgedrückt. Die Stearinsäure, eine der am häufigsten und in grösster Menge vorkommenden Fettsäuren, welche ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nach als Typus derselben gelten kann, passt somit auch ihrer Zusammensetzung nach $36\ (C,H)\ O_4$, unter die allgemeine Form $n\ (C,H)\ O_4$ der Fettsäuren. Ferner ist die normale Formel der stearinsauren Salze $R\ O,\ C_{36}\ H_{35}\ O_3$; die Stearinsäure bildet also vorzugsweise neutrale Salze.

Die sogenannte Margarinsäure: $C_{34}\ H_{34}\ O_4$, wie man bisher glaubte, ist ein blosses Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, welche letztere Säure somit nicht nur im Palmöl, Olivenöl, Mandelöl und anderen Pflanzenfetten, sondern auch im Hammeltalg, Menschenfett, Schweinfett etc. vorkommt, und gleichfalls einen Theil der Destillationsproducte der Stearinsäure, des Myricins etc. bildet.

Eben so sind: die Stearophansäure als Stearinsäure und die Anthropinsäure als Gemenge von Stearinsäure mit Palmitinsäure erkannt.

Endlich wurde die durch Einwirkung von Alkalien und Kalk auf Eläinsäure und Eläidinsäure entstehende, von Varrentrapp [1]) Olidinsäure genannte Verbindung, von Heintz [2]) faktisch als Palmitinsäure nachgewiesen, nachdem bereits früher Brodie [3]) es mehr als wahrscheinlich gemacht hatte, dass die Olidinsäure nichts als Palmitinsäure sei.

Bei Zusammenstellung der eben angeführten Thatsachen behufs meiner Vorlesungen über specielle technische Chemie am k. k. polytechnischen Institute und bei Combinirung derselben mit unseren übrigen

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 35. Band, Seite 210.

[2]) Poggendorff's Annalen, 84. Band, Seite 252.

[3]) Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1849. Part I. pag. 99. Da ich die betreffende Stelle Brodie's nur im Originale fand, so mögen seine eigenen Worte, 2 Jahre vor Heintz's Aufsatz gedruckt, hier Platz finden: Brodie sagt nämlich bei Besprechung der Palmitinsäure, erhalten bei der Destillation des Myricins:

„This acid appears also to be the same as the acid obtained by Varrentrapp from the oxidation of oleic acid by means of lime and potash,' which also had the melting-point of 62° C. The silver determinations of this acid gave as the per-centage of silver:

29·27; 29·45; 29·13:

numbers identical with my own."

Erfahrungen über die Natur der fetten Körper, wurde ich auf den Gedanken gebracht, ob nicht vielleicht auch dem Glycerin oder Glycyloxydhydrat, der Basis der gewöhnlichen fetten Körper, eine andere chemische Formel entspräche als man bisher, aus dem älteren Äquivalente des Kohlenstoffes abgeleitet, dafür annahm. Es entstanden so die zunächst folgenden Betrachtungen über das Glycerin, welche mich, um noch weiters eine Controle für die Richtigkeit meiner Annahmen zu haben, zwangen, auch die wichtigsten der bis jetzt bekannten Fettsäuren und ihre Verbindungen einer Discussion und abermaligen Berechnung ihrer Formeln, mit dem Äquivalente des Kohlenstoffes gleich 6·00, zu unterziehen.

Für meinen Zweck erschien die Vornahme neuer Analysen der besprochenen Verbindungen kaum wünschenswerth, da viele der bereits von verschiedenen Forschern gefundenen procentischen Zusammensetzungen, so gut unter einander stimmen, dass wiederholte Analysen, ohne Voraussetzung etwa gänzlich verschiedener Darstellungsweisen der zu untersuchenden Substanzen, nur wieder Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen der bereits ermittelten geliefert hätten. Nach der Art, wie ich zur vorliegenden Arbeit geführt wurde, und meiner sehr in Anspruch genommenen Zeit wegen, konnte es aber schon im Vorhinein nicht meine Absicht sein, zeitraubende Versuche vorzunehmen; — mögen doch bald dort, wo zur Constatirung des einen oder anderen Ausspruches noch Versuche nöthig erscheinen, dieselben mit gehöriger Umsicht und mit besseren Kräften als die meinigen sind, angestellt werden, um endlich einmal über die Anzahl und Zusammensetzung der Fettsäuren ins Reine zu kommen.

Um jedem Missverständnisse vorzubeugen, sei bemerkt, dass ich die im Folgenden geführten Rechnungen alle mit Hilfe von Weber's Tabellen [1]) und den in selben gegebenen Äquivalenten der Grundstoffe ausführte.

I. Glycyloxydhydrat.

Das Glycerin wurde zuletzt und am genauesten von Pelouze untersucht. Dieser Chemiker erhielt bei der Analyse von durch mehrere Stunden im luftleeren Raume bei 100° C. getrocknetem Glycerin, das bei 15° C. die Dichte 1·28 besass [2]) aus:

---

[1]) Weber's Atomgewichts-Tabellen, gr. 8. Braunschweig 1852.

[2]) Annales de chimie et de physique. Tome 63, pag. 14.

I. 0·708 Grm. Glycerin 0·558 Grm. Wasser und 1·010 Grm. Kohlensäure.
II. 0·557 „ „ 0·442 „ „ „ 0·792 „ „

woraus in Procenten folgt:

	I.	II.	Mittel.	
Kohlenstoff	38·91	38·78	38·84	Theile
Wasserstoff	8·76	8·82	8·79	„
Sauerstoff	52·33	52·40	52·37	„
Summe ...	100·00	100·00	100·00	Theile.

Neuere Versuche mit bei 120 bis 130° C. getrocknetem Glycerin [1]), lieferten in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	38·95	39·00	39·15	39·03
Wasserstoff	8·72	8·80	8·75	8·76
Sauerstoff	52·33	52·11	52·10	52·21
Theile ...	100·00	100·00	100·00	100·00.

Diesen procentischen Zusammensetzungen entsprechen nun zunächst die beiden Formeln:

$$C_3\ H_4\ O_3 \text{ und } C_6\ H_8\ O_6,$$

denn beide fordern in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39·13	Theile
Wasserstoff	8·70	„
Sauerstoff	52·17	„
Summe ...	100·00	Theile.

Die erste der aufgeschriebenen Formeln ist die bereits von Lecanu [2]) aufgestellte, welche später wieder verlassen wurde; die zweite Formel ist die von Pelouze gewählte und bis in die neueste Zeit beibehaltene. *A priori* würde wohl Jedermann zu der Formel Lecanu's greifen, allein das Glycyloxydhydrat hat ein grosses Bestreben mit den stärkeren Säuren Salze zu bilden, welche ihrerseits wieder Verbindungen eingehen, und diese gepaarten Verbindungen waren es, welche zuerst Pelouze, sodann auch die übrigen Chemiker bestimmten die Formel $C_6\ H_8\ O_6 = C_6\ H_7\ O_5 .\ HO$ für das Glycyloxydhydrat, $C_6\ H_7\ O_5$ für das Glycyloxyd und $C_6\ H_7$ für das hypothetische Radical Glycyl zu wählen.

---

[1]) Comptes rendus. Tome 21, pag. 718.

[2]) Annales de chimie et de physique. Tome 55, pag. 192.

Die eben erwähnten, von Pelouze untersuchten Verbindungen sind: die sogenannten Glycylschwefelsauren Salze, dann die Glycylphosphorsauren Salze.

Fassen wir erstere zunächst ins Auge. Pelouze fand bei seinen älteren Versuchen mit bei 110° getrocknetem glycylschwefelsaurem Kalk, dass:

I.	1·221 Grm.	des Salzes	0·415 Grm.	Wasser und	0·835 Grm.	Kohlensäure
II.	1·624 „	„ „	0·538 „	„ „	1·112 „	„
dann:	1·000 „	Salz	1·212 „	schwefelsauren Baryt,		
und	1·000 „	„	0·355 „	schwefelsauren Kalk gaben.		

III. Eine spätere Analyse lieferte nach dem Trocknen bei 120° C. von: 1·000 Grm. der Verbindung 0·353 Grm. schwefelsauren Kalk.

Man hat also in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel.	
Kalk	14·65	14·65	14·58	14·63	Theile
Schwefelsäure	41·64	41·64	—	41·64	„
Kohlenstoff	18·55	18·68	—	18·61	„
Wasserstoff	3·78	3·68	—	3·73	„
Sauerstoff	21·38	21·35	—	21·37	„
Summe	100·00	100·00	—	100·00	Theile.

Die verschiedenen Formeln, welche möglicher Weise für den glycylschwefelsauren Kalk gelten könnten, und die ihnen entsprechenden procentischen Zusammensetzungen sind:

	Kalk	Schwefelsäure	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
$CaO, C_3 H_4 O_3, 2\ SO_3$	—	—	11·60	—	—
$CaO, C_3 H_3 O_2, 2\ SO_3$	—	—	13·10	—	11·70
$CaO, C_3 H_3 O_2,\ SO_3$	—	—	17·14	—	—
$CaO, 2 C_3 H_4 O_3, 2 SO_3$	14·05	40·00	18·00	4·00	24·00
$CaO, C_6 H_7 O_5, 2 SO_3$	14·72	41·86	18·84	3·66	20·92
$CaO, 2 C_3 H_3 O_2, HO, 2 SO_3$	14·72	41·86	18·84	3·66	20·92
$(CaO, C_3 H_3 O_2)(C_3 H_3 O_2, HO) 2 SO_3$	14·72	41·86	18·84	3·66	20·92
$Ca, O 2 C_3 H_3 O_2, 2 SO_3$	15·44	43·92	19·77	3·29	17·58

Eine Betrachtung der gegebenen Übersicht zeigt, dass nur drei Formeln, alle gleicher procentischer Zusammensetzung entsprechend, sich der gefundenen Zusammensetzung mit genügender Genauigkeit anschliessen, nämlich:

$$CaO,\ C_6\ H_7\ O_5,\ 2\ SO_3$$

die von Pelouze angenommene Formel für den glycylschwefelsauren Kalk, dann:

$$CaO,\ 2\ C_3\ H_3\ O_2,\ HO,\ 2\ SO_3.$$

nach welcher Schreibweise, das Glycyloxyd zu $C_3\ H_3\ O_2$ angenommen, der glycylschwefelsaure Kalk eine Verbindung von einem Äquivalente Kalk und zwei Äquivalenten Glycyloxyd als Basen, dann einem Äquivalente Wasser und zwei Äquivalenten Schwefelsäure als Säuren wäre. Drittens endlich könnte man für die in Rede stehende Verbindung schreiben:

$$(CaO,\ C_3H_3\ O_2)\ (C_3\ H_3\ O_2,\ HO)\ 2\,SO_3\,,$$

das heisst, sie als eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Glycyloxydhydrat, mit schwefelsaurem Glycyloxydkalk betrachten, welch' letztere Anschauungsweise die Richtigste zu sein scheint.

Die äusserst leichte Zerlegbarkeit der Verbindung spricht hiefür, da schon ein Überschuss der Basis Kalk den glycylschwefelsauren Kalk zerlegt.

Die Glycylschwefelsäure nach Pelouze gleich $C_6\ H_8\ O_6$, $2\,SO_3$, in welcher die Schwefelsäure mittelst der gewöhnlichen Reactionen nicht nachgewiesen werden kann, und die sich beim Abdampfen im luftleeren Raume in Glycerin und Schwefelsäure zerlegt, kann eben so gut durch die Formel:

$$(C_3\ H_3\ O_3,\ HO)\ SO_3 = C_3\ H_4\ O_3,\ SO_3,$$

also als schwefelsaures Glycyloxydhydrat dargestellt werden. In der zusammengesetzten Basis $C_3\ H_3\ O_2\ ,HO$, lässt sich jedoch das Wasser durch andere Basen ersetzen, und es entstehen so die zusammengesetzten Basen $C_3\ H_3\ O_2,\ CaO;\ C_3\ H_3\ O_2,\ BaO;\ C_3\ H_3\ O_2,\ PbO$ etc., welche sich ihrerseits mit Schwefelsäure verbinden, und dann mit dem schwefelsauren Glycyloxydhydrat, den schwefelsauren Glycyloxydkalk; schwefelsauren Glycyloxyd-Baryt etc., gewöhnlich glycylschwefelsaurer Kalk, Baryt, Strontian etc. genannt, bilden.

Die Wahrscheinlichkeit der Existenz solcher Verbindungen von Glycyloxyd mit Metalloxyden zu zusammengesetzten Basen, welche, wie ich hier annehme, die Rolle von Paarlingen spielen, tritt um so mehr hervor, wenn man sich erinnert, dass das Glycerin in der That nicht nur Metalloxyde, sondern auch bereits viele Salze in nicht unbeträchtlicher Menge zu lösen im Stande ist, und dass Chevreul [1]) wirkliche Verbindungen des Glycerins mit Baryt, Strontian und Kalk darstellte, die selbst durch Kohlensäure nicht fällbar waren.

---

[1]) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823. pag. 357 et sqls.

Pelouze erhielt ferner bei der Untersuchung des glycylschwefelsauren Bleioxydes von:

1·000 Grm. der Verbindung 0·550 Grm. schwefelsaures Bleioxyd
1·888 „ „ „ 0·438 „ Wasser und 0·887 Grm. Kohlensäure.

Dies gibt für 100 Theile des Salzes:

Kohlenstoff	12·81	Theile
Wasserstoff	2·58	„
Schwefelsäure u. Sauerstoff	44·11	„
Bleioxyd	40·50	„
Summe . . .	100·00	Theile.

Dieser Zusammensetzung entsprechen wieder die drei Formeln:

$PbO, C_6 H_7 O_5, 2 SO_3$, Pelouze,
$PbO, 2 C_3 H_3 O_2, HO, 2 SO_3$,
$(PbO, C_3 H_3 O_2) (C_3 H_3 O_2, HO) 2 SO_3$.

welche in hundert Theilen fordern:

Bleioxyd	40·66	Theile
Kohlenstoff	13·10	„
Wasserstoff	2·55	„
Schwefelsäure . .	29·12	„
Sauerstoff	14·57	„
Zusammen . . .	100·00	Theile.

Auch bei dieser Verbindung ist kein Grund vorhanden Pelouze's Formel der letztgegebenen, die Basis $C_3 H_3 O_2$ enthaltend, vorzuziehen.

Was die glycylphosphorsauren Salze anbelangt, so gibt Pelouze in seiner zweiten bereits citirten Abhandlung folgende, bei der Analyse des Kalksalzes erhaltene Resultate, bereits mit dem Äquivalente 6·00 des Kohlenstoffes in Procente verwandelt:

100 Theile der Verbindung liefern 60·30; 60·10; 60·50; 59·85; 59·80 im Mittel 60·10 Theile zweibasig phosphorsauren Kalk ($2 CaO, PO_5$).

Ferner gab die Verbrennung:

	I.	II.	Mittel.	
Kohlenstoff	16·95	17·05	17·00	Procente
Wasserstoff	3·40	3·45	3·43	„

man erhält sonach als vollständige procentische Zusammensetzung [1]:

Kalk	26·57	zusammen 60·10 Theile
Phosphorsäure...	33·53	
Kohlenstoff	17·00	Theile
Wasserstoff	3·43	„
Sauerstoff	19·47	„
Summe...	100·00	Theile.

Die an die gefundene Zusammensetzung sich anschliessenden Formeln mit den entsprechenden Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile sind:

	Kalk, Phosphorsäure.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$CaO, 2C_3 H_3 O_2, PO_5$	= 57·26		42·74	
$2\ CaO, C_6 H_7 O_5, PO_5$	= 60·53	17·12	3·33	19·02
$2(CaO, C_3 H_3 O_2) HO, PO_5$	= 60·53	17·12	3.33	19·02
$2\ CaO, 2C_3 H_3 O_2, PO_5$	= 63·26		36·74	
$CaO, C_3 H_3 O_2, HO, PO_5$	= 68·31		31·69	

Es entsprechen somit dem Resultate der Analysen nur die beiden Formeln:

$$2\ CaO, C_6\ H_7\ O_5, PO_5.$$

welche Pelouze adoptirte, und

$$2(CaO, C_3\ H_3\ O_2)\ HO, PO_5,$$

in der die zusammengesetzte Basis $CaO, C_3\ H_3\ O_2$ vorkommt und das Wasser basisches ist, so dass wir ein dreibasig phosphorsaures Salz vor uns haben.

Aus 1·916 Grm. glycylschwefelsauren Barytes erhielt Pelouze nach dem Trocknen bei 150° C., 1·246 Grm. zweibasig phosphorsauren Baryt ($2BaO, PO_5$), woraus er die Formel:

$$2\ BaO, C_6\ H_7\ O_5, PO_5$$

ableitet, wofür sich ebensogut setzen lässt:

$$2\ (BaO, C_3\ H_3\ O_2)\ HO, PO_5.$$

Die entsprechende Bleiverbindung gab beim Glühen 77·50 Procente zweibasig phosphorsaures Bleioxyd ($2\ PbO\ , PO_5$), die von Pelouze dafür aufgestellte Formel:

$$2\ PbO, C_6\ H_7\ O_5, PO_5$$

[1] Bei Benützung phosphorsaurer Verbindungen zu weiteren Berechnungen wurde ausnahmsweise nicht das in Weber's Tabellen gebrauchte Äquivalent des Phosphors, sondern das von Schrötter gefundene $P = 31·01$ zu Grunde gelegt.

fordert 77·99 Procente zweibasig phosphorsaures Bleioxyd, und kann wieder durch

$$2(PbO, C_3\ H_3\ O_2)\ HO,\ PO_5$$

substituirt werden.

Die Glycylphosphorsäure, bis jetzt mit $C_6\ H_8\ O_6,\ HO,\ PO_5$ bezeichnet, wird, dem Obigen consequent, für Glycerin $C_3\ H_4\ O_3$ gesetzt, durch

$$2C_3\ H_4\ O_3,\ HO,\ PO_5$$

ausgedrückt, ist sonach strenge genommen dreibasig phosphorsaures Glycyloxydhydrat.

Die allgemeine Formel für die Verbindungen des phosphorsauren Glycerins ist sonach

$$2(RO,\ C_3\ H_3\ O_2)\ HO,\ PO_5,$$

in welcher RO irgend eine Basis, aus einem Äquivalente eines Grundstoffes und einem Äquivalente Sauerstoff bestehend, vorstellt. Es zeigt sich somit auch hier, wie bei den Verbindungen des schwefelsauren Glycyloxydes, dass das Glycyloxyd mit einem Äquivalente einer anderen Basis sich zu einer zusammengesetzten Basis verbinden kann, welche ihrerseits wieder die Rolle einer einfachen spielt.

Eine von Pelouze etwas genauer untersuchte Verbindung des Glycerins mit Brom, wofür er die Formel $C_6\ H_{11}\ O_5\ Br_3$ fand, ist nicht geeignet um daraus über die Zusammensetzung und das Äquivalent des Glycerins einen Schluss zu ziehen, da einerseits diese Formel aus den Daten der Analysen mittelst der älteren Äquivalente des Broms und Kohlenstoffes gerechnet, jedoch bloss das Resultat der Rechnung veröffentlicht wurde; andrerseits Pelouze selbst gesteht, dass die Verbindungen des Broms mit dem Glycerin ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach eine neue Untersuchung erfordern [1]).

Die übrigen Erscheinungen und Umwandlungen, welche das Glycerin zeigt und zu erleiden fähig ist, lassen sich ebenso gut nach der Formel $C_6\ H_8\ O_6$ als nach $C_3\ H_4\ O_3$ erklären.

---

[1]) Pelouze et Fremy: Cours de chimie générale. Paris 1850. Tome III, pag. 589, wo es heisst: „Les composés bromés ainsi obtenus ont quelque analogie avec le choral et le chloroforme, mais leurs propriétés et leur composition réclament une nouvelle étude.

So z. B. die von Dumas und Stass zuerst beobachtete Zerlegung des Glycerins durch Ätzkali[1]), wobei sich Formylsäure und Acetylsäure bilden, Sauerstoff aufgenommen und Wasserstoff frei werden soll. Ich kann nicht umhin zu bemerken, dass das Verhalten des mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen Niederschlages in der zersetzten Masse, von den französichen Chemikern für formylsaures Silberoxyd gehalten, mit jenem der Silberverbindung von Gottlieb's Metacetonsäure übereinstimmt, welche von Frankland und Kolbe[2]) dann Guckelberger [3]) näher studirt wurde, so dass auch die Bildung der Metacetonsäure bei dem in Rede stehenden Processe sehr wahrscheinlich wird. In der That sind:

$$4C_3\ H_3\ O_2 + HO = C_6\ H_5\ O_3 + C_4\ H_3\ O_3 + C_2\ HO_3 + H_4$$

Glycyloxyd — Metacetonsäure — Acetylsäure — Formylsäure.

Die Bildung der Metacetonsäure bei der Einwirkung des Ätzkalis auf Glycerin, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass wie Redtenbacher [4]) fand, das Glycerin nach monatlangem Stehen mit Hefe an der Luft bei 20 bis 30°, unter schwacher Gas-Entwicklung und gleichzeitiger Bildung von Acetylsäure, ebenfalls Metacetonsäure liefert. Sollte der hierbei stattfindende Process etwa folgender sein?

$$4C_3\ H_3\ O_2 + O_6 = C_6\ H_5\ O_3 + C_4\ H_3\ O_3 + 4\,HO + 2CO_2$$

Glycyloxyd — Metacetonsäure. — Acetylsäure.

Ebenso hätte man für die Zerlegung des Glycerins mittelst Salpetersäure in Oxal- und Kohlensäure:

$$C_3\ H_3\ O_2,\ HO + 6(HO,\ NO_5) = C_2\ O_3 + C\,O_2 + 10HO + 6NO_4.$$

Es folgt somit aus dem Vorhergehenden, dass statt der neuerer Zeit gebrauchten Äquivalente sowie Formeln der Glycylverbindungen mit gleichem Rechte für das

Glycyl . . . . $= C_3\ H_3$,
Glycyloxyd . . . . $= C_3\ H_3\ O_2$.
Glycyloxydhydrat . . . $= C_3\ H_3\ O_2,\ HO$

geschrieben werden könne.

---

[1]) Annales de chimie et de physique. Tome 73, pag. 148.

[2]) The London and Edinbourgh philosophical Magazine and Journal of Science. Tom. 31, pag. 266.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 64. Band, pag. 39.

[4]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 57. Band, Seite 174.

Um noch mehr Anhaltspunkte über die Zulässigkeit dieser Betrachtungsweise zu erhalten, unterzog ich die Formeln für die verschiedenen bisher genauer studirten Verbindungen der Fettsäuren mit dem Glycyloxyde einer sorgfältigen Prüfung, wobei ich jedoch weiter geführt wurde, als ich anfangs wollte. Da diese Verbindungen mit den Fettsäuren die constantesten des Glycyloxydes und fast die einzigen sind, welche im Thier- und Pflanzenkörper in grösserer Menge gebildet werden, während die sogenannten glycylschwefelsauren und glycylphosphorsauren Salze nicht nur auf Umwegen erzeugt werden müssen, sondern sich auch durch ihre äusserst leichte Zerlegbarkeit auszeichnen, so begreift man, dass von diesem Standpunkte aus, eben nur die Verbindungen der Fettsäuren mit dem Glycyloxyde, Aufschluss über die Formel des letzteren geben können, obschon anderseits zugestanden werden muss, dass die genaue Untersuchung der Fettsäuren und besonders der Fette, wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Substanzen zu den nicht leichten Arbeiten gehört. Leider waren die meisten der bisher gebräuchlichen Formeln dieser Salze derart, dass sie im strengsten Sinne des Wortes kein Glycyloxyd, sondern eine davon wesentlich verschiedene, jedoch daraus ableitbare Verdindung enthielten, wodurch viel Streit und eine ziemliche Verwirrung in der Betrachtungsweise dieser Classe von Körpern entstand. Im Folgenden hoffe ich es nun ersichtlich zu machen, dass die bisher gebrauchten Formeln sich durch solche ersetzen lassen, welche sich näher den Daten der Analysen anschliessen, und dass dem Glycerin hiernach höchstwahrscheinlich ebenfalls die Zusammensetzung $C_3\ H_4\ O_3$ zukomme.

II. Stearin.

Seit Lecanu seine Methode zur Darstellung des Stearins [1]) bekannt machte, ist diese Substanz mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Liebig und Pelouze dann Arzbächer analysirten das Stearin und Beetz [2]) untersuchte Stearin aus der Eisensteingrube Kiffhau bei Oberkaltenbach, durch Umwandlung von Talg entstanden. Heintz [3]) zeigte, dass das nach Lecanu's Methode dargestellte Stearin ein Gemenge von zwei oder mehreren Glycerin haltenden Fetten sei.

[1]) Annales de chimie et de physique. Tome 55, pag. 192.

[2]) Poggendorff's Annalen, 59. Band, Seite 111.

[3]) Poggendorff's Annalen, 84. Band, Seite 229.

In neuester Zeit endlich war es Duffy[1]), welcher Stearin untersuchte. Allein aus den von Duffy ausgeführten Analysen geht mit aller Bestimmtheit hervor, dass auch er, sowie seine Vorgänger, mit unreinem Materiale arbeitete; sie sind also für vorliegenden Zweck ebensowenig geeignet, als den weiteren Folgerungen Duffy's Werth beizulegen ist, welche er aus den gleichfalls mit unreinem Stearin angestellten Versuchen Chevreul's ableitet. Es ist höchst wahrscheinlich, dass der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt des Stearins niedriger ist, als ihn die neuesten Analysen ergaben. Auffallend bleibt das aus der zweiten Versuchsreihe Liebig's und Pelouze's[2]) abgeleitete Resultat, welche Reihe von den genannten Experimentatoren selbst für zuverlässiger als deren erste erkannt wird.

Die Analysen gaben nämlich von:

0·3175 Grm.	Stearin	0·350 Grm.	Wasser	und	0·8690 Grm.	Kohlensäure
0·2205 „	„	0·246 „	„	„	0·6025 „	„
0·2880 „	„	0·319 „	„	„	0·7980 „	„
0·3054 „	„	0·343 „	„	„	0·8450 „	„
0·2760 „	„	0·306 „	„	„	0·7600 „	„

hieraus folgt in Procenten:

Wasserstoff.	Kohlenstoff.
12·25 Theile	74·65 Theile
12·39 „	74·48 „
12·31 „	75·57 „
12·48 „	75·46 „
12·32 „	75·10 „

Man hat folglich als mittlere procentische Zusammensetzung des Stearins:

Kohlenstoff	75·05 Theile
Wasserstoff	12·35 „
Sauerstoff	12·60 „
Zusammen	100·00 Theile.

Nun ist aber, wie bereits erwähnt, nach Heintz die Zusammensetzung der wasserfreien Stearinsäure: $C_{36}\ H_{35}\ O_3$; es entspricht daher der gefundenen procentischen Zusammensetzung nahezu die Formel:

$$C_3\ H_3\ O_2 . C_{36}\ H_{35}\ O_3,$$

[1]) The Quarterly Journal of the Chemical Society. Vol. 5, Seite 303.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 19, Band, Seite 265.

welche in hundert Theilen fordert:

Kohlenstoff	75·00 Theile
Wasserstoff.	12·18 „
Sauerstoff	12·82 „
Summe	100·00 Theile,

so dass das von Liebig und Pelouze untersuchte Stearin, neutrales stearinsaures Glycyloxyd wäre, wenn man für Glycyloxyd die Formel $C_3\ H_3\ O_2$ gelten lässt.

III. Palmitinsäure und deren Verbindungen.

a) Palmitinsäure.

Wenige Fettsäuren sind öfter und immer mit nahezu übereinstimmenden Resultaten untersucht worden als die Palmitinsäure, und dennoch ist, wie ich zeigen will, bis jetzt höchst wahrscheinlich eine unrichtige Formel für dieselbe gebraucht. Die Ursache hiervon liegt, wie mich eigene Versuche überzeugten [1], theilweise in der leichten Veränderlichkeit der Palmitinsäure, selbst bei einer ihren Schmelzpunkt nur wenig übersteigenden Temperatur, in Folge deren sie kohlenstoffreicher wird und dann Zusammensetzungen liefert, die zwar alle der allgemein angenommenen Formel des Palmitinsäure-Hydrates $C_{32}\ H_{32}\ O_4$ nahe liegen, welche aber strenge genommen einer davon ziemlich verschiedenen Formel entsprechen.

Ich will hier Beispiels und des Vergleiches halber solche Formeln nach dem allgemeinen Typus der Fettsäuren $n\ (C,\ H)\ O_4$ anführen, welche procentische Zusammensetzungen ähnlich jener des Palmitinsäure-Hydrates liefern.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$C_{28}\ H_{28}\ O_4$ =	73·68	12·28	14·04
$C_{29}\ H_{29}\ O_4$ =	74·04	12·34	13·62
$C_{30}\ H_{30}\ O_4$ =	74·38	12·40	13·22
$C_{31}\ H_{31}\ O_4$ =	74·70	12·45	12·85
$C_{32}\ H_{32}\ O_4$ =	75·00	12·50	12·50
$C_{33}\ H_{33}\ O_4$ =	75·29	12·55	12·16
$C_{34}\ H_{34}\ O_4$ =	75·56	12·59	11·85
$C_{35}\ H_{35}\ O_4$ =	75·81	12·64	11·55
$C_{36}\ H_{36}\ O_4$ =	76·06	12·68	11·26

[1]) Da die gegenwärtige Arbeit sich bloss mit der Discussion bereits gegebener Untersuchungen befasst, so wäre die Anführung dieser Versuche hier nicht am Platze und soll später folgen.

Varrentrapp[1]) bekam bei Analyse der von ihm Olidinsäure genannten Fettsäure, welche durch Einwirkung von Ätzkali und Kalk auf Eläin- und Eläidinsäure entsteht, den Schmelzpunkt 62° hat, und später factisch von Heintz[2]) als Palmitinsäure nachgewiesen wurde, aus:

1)	0·3090 Grm. Säure,	0·3410 Grm. Wasser und	0·8415 Grm. Kohlensäure
2)	0·3010 „ „	0·3310 „ „ „	0·8220 „ „
3)	0·3045 „ „	0·3345 „ „ „	0·8304 „ „ [3])
4)	0·3155 „ „	0·3515 „ „ „	0·8620 „ „

Fremy[4]) erhielt bei der Verbrennung des Palmitinsäure-Hydrates von:

5)	0·2605 Grm. Säure,	0·2950 Grm. Wasser und	0·7110 Grm. Kohlensäure
6)	0·2345 „ „	0·2640 „ „ „	0·6380 „ „

Ferner gaben Stenhouse[5]) von 8—9mal aus Alkohol umkrystallisirter Palmitinsäure, die bei 60° schmolz:

7)	0·3025 Grm. Säure,	0·3380 Grm. Wasser und	0·8270 Grm. Kohlensäure
8)	0·3147 „ „	0·3545 „ „ „	0 8600 „ „
9)	0·2950 „ „	0·3305 „ „ „	0·8076 „ „
10)	0·2662 „ „	0·3007 „ „ „	0·7262 „ „

Von in Schwefelsäure gelöster, nach einiger Zeit wieder herauskrystallisirter Palmitinsäure lieferten Fremy:

11) 0·3045 Grm. Säure, 0·3420 Grm. Wasser und 0·8260 Grm. Kohlensäure

Sthamer und Meyer[6]) untersuchten Palmitinsäure mit dem Schmelzpunkte 60—61°, und erhielten aus:

12)	0·3630 Grm. Säure,	0·4115 Grm. Wasser und	0·9850 Grm. Kohlensäure
13)	0·5835 „ „	0·6525 „ „ „	1·5875 „ „
14)	0·3400 „ „	0·3850 „ „ „	0·9250 „ „
15)	0·2450 „ „	0·2760 „ „ „	0·6710 „ „
16)	0·3240 „ „	0·3600 „ „ „	0·8840 „ „
17)	0·4020 „ „	0·4640 „ „ „	1·1090 „ „

Schwarz[7]) erhielt bei der Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Kalisalzes, Entfärben mit Knochenkohle, Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure und wieder öfteres Umkrystal-

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 35. Band, Seite 210.

[2]) Poggendorff's Annalen, 84. Band, Seite 252.

[3]) Varrentrapp hat statt 0·8394 Kohlensäure 0·834 Grm. stehen was offenbar ein Druckfehler ist.

[4]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 36. Band, Seite 44.

[5]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 36. Band, Seite 50.

[6]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 43. Band, Seite 335.

[7]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 57. Band, Seite 58.

lisiren erhaltenen Palmitinsäure, die bei 60° schmolz und bei 58° erstarrte, von

18)	0·3195 Grm. Säure,	9·3590 Grm. Wasser und	0·8778 Grm.	Kohlensäure
19)	0·3184 " "	0·3573 " " "	0·8755 "	"
20)	0·3834 " "	0·4300 " " "	1·0526 "	"
21)	0·4145 " "	0·4690 " " "	1·1373 "	"

Brodie [1]) fand in dem gewöhnlich Myricin genannten Bestandtheile des Bienenwachses, Palmitinsäure in beträchtlicher Menge; der Schmelzpunkt der Säure nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefeläther betrug 62°, es gaben:

22)	0·2486 Grm. Säure,	0·2780 Grm. Wasser und	0·6877 Grm.	Kohlensäure
23)	0·2605 " "	0·2900 " " "	0·7145 "	"
24)	0·2542 " "	0·2847 " " "	0·6937 "	"

Palmitinsäure wieder aus dem Silbersalze abgeschieden, lieferte ihm von

25)	0·2523 Grm. Säure,	0·2850 Grm. Wasser und	0·6970 Grm.	Kohlensäure
26)	0·2280 " "	0·2570 " " "	0·6255 "	"

Heintz [2]) führt an, dass die nadelförmig krystallisirte Palmitinsäure, Stearinsäure enthalte und es lieferte blätterförmig krystallisirte Säure, die bei 62° schmolz, als Resultat der Analyse von:

27)	0·2361 Grm. Säure,	0·2655 Grm. Wasser und	0·6480 Grm.	Kohlensäure
28)	0·2455 " "	0·2760 " " "	0·6740 "	"
29)	0·2258 " "	0·2545 " " "	0·6205 "	"

Ferner erhielt er bei Verbrennung von Palmitinsäure, aus Wallrath dargestellt [3]), bei 62° schmelzend, von:

30)	0·2201 Grm. Säure,	0·2510 Grm. Wasser und	0·6050 Grm.	Kohlensäure
31)	0·2571 " "	0·2899 " " "	0·7048 "	"

Endlich gab ihm Palmitinsäure bei 62° schmelzend, aus Hammeltalg bereitet [4]), von:

32)	0·2177 Grm. Säure,	0·2450 Grm. Wasser und	0·5963 Grm.	Kohlensäure
33)	0·2488 " "	0·2803 " " "	0·6830 "	"

In folgender Tabelle sind die procentischen Zusammensetzungen, den eben aufgezählten Analysen entsprechend gegeben, worin die Zahlen der ersten Columne die Numern derselben bedeuten. Die letzte Columne enthält die Formeln, welche den gefundenen procentischen Zusammensetzungen und den correspondirenden arithmetischen Mitteln jeder Versuchsreihe zunächst liegen.

---

[1]) Philosophical Transactions. 1849. Tome I, pag. 91.

[2]) Poggendorff's Annalen, 84. Band, Seite 252.

[3]) Poggendorff's Annalen, 87. Band, Seite 38.

[4]) Poggendorff's Annalen, 87. Band, Seite 576.

№ der Analyse	Analytiker	Kohlenstoff in Procenten	Wasserstoff in Procenten	Sauerstoff in Procenten	Formel.
1.		74·27	12·26	13·47	$C_{30} H_{30} O_4$
2.	Varrentrapp	74·48	12·22	13·30	$C_{30} H_{30} O_4$
3.		74·38	12·21	13·21	$C_{30} H_{30} O_4$
4.		74·51	12·38	13·11	$C_{30} H_{30} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		74·46	12·27	13·27	$C_{30} H_{30} O_4$
5.	Fremy	74·44	12·58	12·98	$C_{30} H_{30} O_4$
6.		74·20	12·51	13·29	$C_{30} H_{30} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		74·32	12·55	13·13	$C_{30} H_{30} O_4$
7.		74·56	12·42	13·02	$C_{31} H_{31} O_4$
8.	Stenhouse	74·53	12·52	12·95	$C_{30} H_{30} O_4$
9.		74·66	12·45	12·89	$C_{31} H_{31} O_4$
10.		74·40	12·55	13·05	$C_{30} H_{30} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		74·54	12·48	12·98	$C_{30} H_{30} O_4$
11.	Fremy	73·98	12·05	13·97	$C_{29} H_{29} O_4$
12.		74·01	12·60	13·39	$C_{29} H_{29} O_4$
13.	Sthamer	74·20	12·43	13·37	$C_{30} H_{30} O_4$
14.		74·20	12·58	13·22	$C_{30} H_{30} O_4$
15.	und	74·69	12·52	12·79	$C_{31} H_{31} O_4$
16.	Meyer	74·41	12·35	13·24	$C_{30} H_{30} O_4$
17.		75·24	12·82	11·94	$C_{33} H_{33} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:[1])		74·30	12·49	13·21	$C_{30} H_{30} O_4$
18.		74·93	12·49	12·58	$C_{32} H_{32} O_4$
19.	Schwarz	74·99	12·47	12·54	$C_{32} H_{33} O_4$
20.		74·81	12·46	12·73	$C_{31} H_{31} O_4$
21.		74·83	12·57	12·60	$C_{32} H_{32} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		74·89	12·50	12·61	$C_{32} H_{32} O_4$
22.		75·45	12·43	12·12	$C_{33} H_{33} O_4$
23.	Brodie	74·80	12·37	12·83	$C_{31} H_{31} O_4$
24.		74·43	12·44	13·13	$C_{30} H_{30} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:[2])		74·62	12·41	12·97	$C_{30} H_{30} O_4$
25.	Brodie	75·34	12·55	12·11	$C_{33} H_{33} O_4$
26.		74·82	12·53	12·65	$C_{32} H_{32} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		75·08	12·54	12·38	$C_{32} H_{32} O_4$
27.		74·85	12·50	12·65	$C_{31} H_{31} O_4$
28.	Heintz	74·06	12·49	13·45	$C_{30} H_{30} O_4$
29.		74·95	12·52	12·53	$C_{32} H_{32} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		74·62	12·50	12·88	$C_{31} H_{31} O_4$
30.	Heintz	74·97	12·67	12·36	$C_{32} H_{32} O_4$
31.		74·77	12·53	12·70	$C_{31} H_{31} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		74·87	12·60	12·53	$C_{32} H_{32} O_4$
32.	Heintz	74·71	12·50	12·79	$C_{31} H_{31} O_4$
33.		74·87	12·52	12·61	$C_{32} H_{32} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		74·79	12·51	12·70	$C_{31} H_{31} O_4$

[1]) Nr. 17 als offenbar fehlerhaft, davon ausgeschlossen.

[2]) Nr. 22, davon als sicherlich zu hoch im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte ausgeschlossen.

Es zeigt sich aus den Daten dieser Übersicht, dass unter 33 von acht Analytikern in verschiedenen Zeiten angestellten Analysen des Palmitinsäure-Hydrates, das aus sehr ungleichen Materialien dargestellt und auf ebenso verschiedene Art bereitet war, zunächst:

zwei	der Formel	$C_{29}\ H_{29}\ O_4$,
dreizehn	„	$C_{30}\ H_{30}\ O_4$,
acht	„	$C_{31}\ H_{31}\ O_4$,
sieben	„	$C_{32}\ H_{32}\ O_4$,
drei	„	$C_{33}\ H_{33}\ O_4$

entsprechen. Von den arithmetischen Mittelwerthen der einzelnen Versuchsreihen, stehen am nächsten:

einer	der Formel	$C_{29}\ H_{29}\ O_4$,
fünf	„ „	$C_{30}\ H_{30}\ O_4$,
zwei	„ „	$C_{31}\ H_{31}\ O_4$,
drei	„ „	$C_{32}\ H_{32}\ O_4$,

Man sieht hieraus, dass die meisten Analysen sich der Formel $C_{30}\ H_{30}\ O_4$ anschliessen, somit die bisher gebrauchte $C_{32}\ H_{32}\ O_4$ für das Palmitinsäure - Hydrat sehr unwahrscheinlich erscheint. Würde man das arithmetische Mittel aller 33 Analysen ziehen, was freilich nur versuchsweise geschehen darf, und wegen der nicht völligen Reinheit jeder Säure die zu den verschiedenen Versuchen diente, zu keinem allgemeinen gültigen Resultate führen kann, so bekäme man als mittlere Zusammensetzung des Palmitinsäure-Hydrates:

Kohlenstoff 74·59, Wasserstoff 12·41, Sauerstoff 13·00 Procente, welche Zusammensetzung einer zwischen $C_{30}\ H_{30}\ O_4$ und $C_{31}\ H_{31}\ O_4$ fallenden Formel zukömmt, die sich jedoch mehr $C_{31}\ H_{31}\ O_4$ nähert.

Schliesslich muss ich bemerken, dass bei der schwierigen Trennung der Palmitinsäure von den übrigen Fettsäuren und bei der leichten Veränderlichkeit derselben, genaue Ausführung vorausgesetzt, jene Analysen als die besten angesehen werden müssen, die mit Säure aus Substanzen angestellt sind, welche ausser der Palmitinsäure keine andere Fettsäure oder möglichst wenig davon enthalten, und zu deren Reindarstellung die geringstmögliche Anzahl von Krystallisationen, Umschmelzungen und Zerlegungen von Salzen nöthig waren. Von diesem Gesichtspunkte aus dürften die Analysen von Varrentrapp, Fremy, Sthamer und Meyer alles Zutrauen verdienen.

b. Verbindungen der Palmitinsäure.

Von den palmitinsauren Salzen sollen hier als genauer untersucht, bloss die mit Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd als Basen, dann der Palmitinsäure-Äther und das Palmitin in Betrachtung gezogen werden.

Palmitinsaurer Baryt. Stenhouse erhielt von:

0·5080 Grm. des Salzes 0·1500 Grm. kohlensauren Baryt
= 22·93 Procente „

0·4947 „ „ „ 0·1462 Grm. kohlensauren „
= 22·95 Procente „

im Mittel also 22·94 Procente Baryt.

Heintz' Analyse gab in

0·4274 Grm. Salz, 0·8993 Grm. Kohlensäure 0·370, Grm. Wasser, und 0·1290 Grm. kohlensauren Baryt,

woraus in Procenten folgt:

Baryt .... =	23·44	Theile
Kohlenstoff ... =	59·28	„
Wasserstoff ... =	9·62	„
Sauerstoff .... =	7·66	„
Zusammen ...	100·00	Theile.

Es fordert aber:

	Baryt.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$BaO, C_{30} H_{29} O_3$ =	24·73	58·15	9·37	7·75
$BaO, C_{31} H_{30} O_3$ =	24·18	58·76	9·48	7·58
$BaO, C_{32} H_{31} O_3$ =	23·66	59·34	9·58	7·42
$BaO, C_{33} H_{32} O_3$ =	23·16	59·90	9·67	7·27

Hiernach entspräche der von Heintz gefundenen procentischen Zusammensetzung die Formel $BaO, C_{32} H_{31} O_3$, während Stenhouse's Barytgehalt einem Salze mit einer Säure über $C_{33} H_{32} O_3$ zukömmt. Berücksichtiget man in Heintz' Analyse bloss das relative Verhältniss zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und reducirt dieses auf Procente, so entfallen:

Kohlenstoff ... =	77·43	Theile
Wasserstoff .. =	12·57	„
Sauerstoff .... =	10·00	„
Auf	100·00	Theile:

eine Zusammensetzung, welche da

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$C_{27}\ H_{26}\ O_3$ fordert:	76·41	12·26	11·33
$C_{28}\ H_{27}\ O_3$ „	76·71	12·33	10·96
$C_{29}\ H_{28}\ O_3$ „	76·99	12·39	10·62
$C_{30}\ H_{29}\ O_3$ „	77·25	12·45	10·30
$C_{31}\ H_{30}\ O_3$ „	77·50	12·50	10·00
$C_{32}\ H_{31}\ O_3$ „	77·73	12·55	9·72
$C_{33}\ H_{32}\ O_3$ „	77·95	12·60	9·45

fast vollkommen der Formel $C_{31}\ H_{30}\ O_3$ Genüge leistet.

Palmitinsaures Bleioxyd von Fremy untersucht:

0·4855 Grm. gaben 0·1550 Grm. Bleioxyd
0·4275 „ „ 0·3190 „ Wasser und 0·8130 Grm. Kohlensäure,

oder in Procenten

Bleioxyd .... =	31·93	Theile
Kohlenstoff...... =	51·87	„
Wasserstoff..... =	8·29	„
Sauerstoff ...... =	7·91	„
Summe..	100·00	Theile.

Es fordern die Formeln:

	Bleioxyd.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$PbO,\ C_{30}\ H_{29}\ O_3$ =	32·38	52·24	8·42	6·96
$PbO,\ C_{31}\ H_{30}\ O_3$ =	31·74	52·90	8·53	6·83
$PbO,\ C_{32}\ H_{31}\ O_3$ =	31·12	53·60	8·64	6·64

Daher das Resultat der Analyse $PbO,\ C_{30}\ H_{29}\ O_3$ zunächst liegt. Aus dem blossen Verhältnisse des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Sauerstoffes folgt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	76·20	Theile
Wasserstoff......	12·18	„
Sauerstoff	11·62	„
Summe...	100·00	Theile,

welche Zusammensetzung sich der Formel $C_{27}\ H_{26}\ O_3$ nähert.

Palmitinsaures Silberoxyd. Wurde von Sthamer aus japanischem Wachs dargestellt und bei 100° getrocknet. Es gaben

0·7380 Grm. Salz 0·2195 Grm. Silber oder 31·95 Procente Silberoxyd
0·7640 „ „ 0·2275 „ „ „ 31·98 „ „
0·3250 „ „ 0·0960 „ „ „ 31·73 „ „
0·4015 „ „ 0·1185 „ „ „ 31·70 „ „
0·4740 „ „ 0·1400 „ „ „ 31·72 „ „

Ferner:

I.	0·4905 Grm. Salz	0·3760 Grm. Wasser	und	0·9350 Grm. Kohlensäure
II.	0·5045 „ „	0·3855 „ „	„	0·9725 „ „
III.	0·4320 „ „	0·3320 „ „	„	0·8320 „ „
IV.	0·6550 „ „	0·5050 „ „	„	1·2580 „ „

daher in Procenten

	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff......	51·99	52·57	52·53	52·38	Theile
Wasserstoff.....	8·52	8·49	8·54	8·57	„

und die mittlere procentische Zusammensetzung des Silbersalzes wird:

Silberoxyd	31·82	Theile
Kohlenstoff	52·37	„
Wasserstoff......	8·52	„
Sauerstoff	7·29	„
Summe...	100·00	Theile.

		Silberoxyd.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$AgO, C_{29} H_{28} O_3$	fordert	33·92	50·88	8·19	7·01
$AgO, C_{30} H_{29} O_3$	„	33·24	51·58	8·31	6·87
$AgO, C_{31} H_{30} O_3$	„	32·58	52·25	8·43	6·74
$AgO, C_{32} H_{31} O_3$	„	31·96	52·89	8·54	6·61
$AgO, C_{33} H_{32} O_3$	„	31·35	53·51	8·65	6·49

Die von Sthamer untersuchte Silber-Verbindung, käme also nach dessen Analyse nahe der Formel: $AgO, C_{31} H_{30} O_3$. Aus dem relativen Verhältnisse des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Sauerstoffes, folgt jedoch in Procenten

Kohlenstoff ... =	76·81	Theile
Wasserstoff ... =	12.49	„
Sauerstoff .... =	10·70	„
Zusammen ...	100·00	Theile,

oder die Formel $C_{29} H_{28} O_3$.

Fremy's Untersuchungen erwiesen in:

0·1880 Grm. des Silbersalzes	0·0600 Grm. Silber, gleich	31·92	Proct. Silberoxyd.
0·1680 „ „ „	0·0520 „ „ „	30·95	„ „
0·2680 „ „ „	0·0820 „ „ „	30·60	„ „
0·3940 „ „ „	0·1240 „ „ „	31·47	„ „
0·2295 „ „ „	0·0730 „ „ „	31·81	„ „
0·3380 „ „ „	0·1070 „ „ „	31·66	„ „

Schliesst man die zweite und dritte Bestimmung als zu niedrig aus, so gibt das arithmetische Mittel 31·72 Procente Silberoxyd.

Ebenso lieferten:

I. 0·3985	Grm.	Salz	0·3090	Grm.	Wasser	und	0·7710	Grm. Kohlensäure
II. 0·4240	„	„	0·3910	„	„	„	0·8230	„ „
III. 0·4275	„	„	0·3190	„	„	„	0·8130	„ „

oder in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	52·77	52·94	51·87	Theile
Wasserstoff	8·40	10·25	8·76	„

hier ebenfalls die zweite Bestimmung als fehlerhaft weggelassen resultirt als mittlere procentische Zusammensetzung des Silbersalzes

Silberoxyd	31·72	Theile
Kohlenstoff	52·32	„
Wasserstoff	8·58	„
Sauerstoff	7·38	„
Summe ...	100·00	Theile,

welcher eine Formel zwischen $AgO, C_{31}H_{30}O_3$ und $AgO, C_{32}H_{31}O_3$ entspricht, letzterer aber näher steht. Wird wieder bloss das relative Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Verhältniss berücksichtiget, so erscheint in Procenten:

Kohlenstoff	=	76·63	Theile
Wasserstoff	=	12·57	„
Sauerstoff	=	10·80	„
also:		100·00	Theile,

entsprechend der Formel $C_{28}H_{27}O_3$.

Stenhouse erhielt bei der Analyse von:

0·4992	Grm.	Salz	0·1456	Grm.	Silber,	gleich	31·33	Procenten	Silberoxyd
0·8204	„	„	0·2414	„	„	„	31·61	„	„
0·6228	„	„	0·1830	„	„	„	31·56	„	„
0·5375	„	„	0·1585	„	„	„	31·67	„	„
0·5385	„	„	0·1575	„	„	„	31·42	„	„

Im Mittel also 31·52 Procente Silberoxyd. Ebenso gaben:

I. 0·3205	Grm.	Salz	0·2490	Grm.	Wasser	und	0·6210	Grm. Kohlensäure
II. 0·3305	„	„	0·2570	„	„	„	0·6395	„ „
III. 0·2885	„	„	0·2220	„	„	„	0·5590	„ „

In Procenten ausgedrückt:

	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	52·84	52·77	52·50	Theile
Wasserstoff	8·63	8·64	8·55	„

die mittlere procentische Zusammensetzung des palmitinsauren Silberoxydes wird:

Silberoxyd	=	31·52 Theile
Kohlenstoff......	=	52·70 „
Wasserstoff	=	8·61 „
Sauerstoff.......	=	7·17 „
Zusammen ...		100·00 Theile,

darstellbar durch die Formel $AgO, C_{32} H_{31} O_3$.

Für den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff allein findet sich in Procenten

Kohlenstoff......	=	76·96 Theile
Wasserstoff	=	12·57 „
Sauerstoff.......	=	10·47 „
		100·00 Theile.

wofür die Formel $C_{30} H_{29} O_3$ genommen werden kann.

Varrentrapp's Analysen des durch Zerlegung des Natronsalzes seiner Olidinsäure dargestellten Silbersalzes lieferten aus

0·6320 Grm. Salz	0·1850 Grm. Silber	gleich	31·44 Procenten Silberoxyd
0·5670 „ „	0·1670 „ „	„	31·64 „ „
0·6110 „ „	0·1780 „ „	„	31·29 „ „

Im Mittel 31·46 Procente Silberoxyd, dann gaben:

I. 0·5190 Grm. Salz	0·3940 Grm. Wasser	und	1·0110 Grm. Kohlensäure
II. 0·2990 „ „	0·2265 „ „	„	0·5755 „ „

also in Procenten:

	I.	II.	Mittel.
Silberoxyd	31·46	31·46	31·46 Theile
Kohlenstoff......	53·13	52·49	52·81 „
Wasserstoff	8·44	8·42	8·43 „
Sauerstoff	6·97	7·63	7·30 „
Zusammen ...	100·00	100·00	100·00 Theile,

welches Mittel der Formel $AgO, C_{31} H_{30} O_3$ am nächsten liegt.

Für die Bestandtheile der Säure allein folgt:

Kohlenstoff......	=	77·05 Theile
Wasserstoff	=	12·30 „
Sauerstoff.......	=	10·65 „
Summe....	=	100·00 Theile,

also entsprechend der Formel: $C_{29} H_{28} O_3$.

Heintz erhielt im Silbersalze von:
0·3535 Grm. Salz, 0·2710 Grm. Wasser. 0·6815 Grm. Kohlensäure und 0·1050 Grm. Silber, daher:

Silberoxyd ...... =	31·88	Theile.
Kohlenstoff ..... =	52·58	„
Wasserstoff..... =	8·52	„
Sauerstoff ...... =	7·02	„
Zusammen.... =	100·00	Theile.

wofür $AgO, C_{32}\ H_{31}\ O_3$ entspricht; aus dem relativen Verhältnisse der Säure-Bestandtheile folgt in 100 Theilen:

Kohlenstoff...... =	77·19	Theile
Wasserstoff ..... =	12·51	„
Sauerstoff ...... =	10·30	„
Summe...... =	100·00	Theile,

nahezu stimmend mit der Formel $C_{30}\ H_{29}\ O_3$.

Von Brodie wurde das palmitinsaure Silberoxyd, durch Fällung der ammoniakalischen Säurelösung erhalten, ebenfalls untersucht.

I. 0·6885 Grm.	Salz	gaben	0·2005	Grm.	Silber	=31·28	Procenten	Silberoxyd
II. 0·66025	„	„	„ 0·1920	„	„	=31·23	„	„
III. 0·6230 [1])	„	„	„ 0·1520	„	„	=31·38	„	„
IV. 0·6090	„	„	„ 0·17625	„	„	=31·09	„	„
V. 0·6710 [2])	„	„	„ 0·1970	„	„	=31·53	„	„
VI. 0·7440	„	„	„ 0·2185	„	„	=31·54	„	„

Im Mittel 31·34 Procente Silberoxyd. Ferner wurde erhalten von

I. 0·4458 Grm.	Salz	der	ersten	Bereitung	0·3495 Grm.	Wasser	u.	0·8690	Gr.	Khls.
II. 0·4463	„	„	„	„	0·3555	„	„	„ 0·8700	„	„
III. 0·3896 [3])	„	„	zweiten	„	0·3065	„	„	„ 0·7545	„	„

In Procenten hat man somit:

	I.	II.	III.	Mittel	
Silberoxyd	31·28	31·23	31·38	31·30	Theile
Kohlenstoff	53·16	53·29	52·82	53·09	„
Wasserstoff	8·71	8·84	8·74	8·76	„
Sauerstoff	6·85	6·64	7·06	6·85	„
Summe	100·00·	100·00·	100·00·	100·00	Theile.

[1]) Von einer anderen Bereitung.

[2]) Von einer anderen Bereitung.

[3]) Hier steht im Originale in Folge eines Druckfehlers die Zahl 0·5896.

Das arithmetische Mittel dieser Analysen entspricht nahezu $AgO, C_{33} H_{32} O_3$; die Bestandtheile der in dem Salze enthaltenen Säure geben für sich auf Procente reducirt:

Kohlenstoff...... =	77·28	Theile
Wasserstoff ..... =	12·75	„
Sauerstoff ...... =	9·97	„
Summe ..... =	100·00	Theile,

welcher Zusammensetzung keine der in der früheren Übersicht gegebenen Formeln genügend entspricht, die am passendsten jedoch $C_{31} H_{30} O_3$ angeschlosssen werden kann.

Palmitinsäure-Äther. Durch Behandeln der Palmitinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure von Fremy dargestellt, war in Prismen krystallisirt und schmolz bei 21° C. Bei der Verbrennung lieferten:

I. 0·3720 Grm.	des Äthers,		0·4250 Grm.	Wasser	und	1·024 Grm.	Kohlensäure
II. 0·3580 „	„	„	0·4060 „	„	„	0·990 „	„
III. 0·3590 „	„	„	0·4140 „	„	„	0·996 „	„

oder in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel.	
Kohlenstoff ..	75·07	75·42	75·58	75·36	Theile
Wasserstoff..	12·69	12·60	12·81	12·70	„
Sauerstoff ...	12·24	11·98	11·61	11·94	„
Summe ...	100·00	100·00	100·00	100·00	Theile;

da aber brauchen:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	
$C_4 H_5 O, C_{29} H_{28} O_3$	75·29	12·55	12·16	Theile
$C_4 H_5 O, C_{30} H_{29} O_3$	75·56	12·59	11·85	„
$C_4 H_5 O, C_{31} H_{30} O_3$	75·81	12·64	11·55	„
$C_4 H_5 O, C_{32} H_{31} O_3$	76·06	12·68	11·26	„

so entspricht die gefundene Zusammensetzung am nächsten der Formel: $C_4 H_5 O, C_{30} H_{29} O_3$.

Schwarz analysirte den von ihm dargestellten Palmitinsäure-Äther, mit dem Erstarrungspunkt 21°, der selbst nach erfolgter Destillation constant blieb. Er fand in:

I. 0·3040 Grm.	Äther,	0·3480 Grm.	Wasser	und	0·8410 Grm.	Kohlensäure
II. 0·3132 „	„	0·3532 „	„	„	0·8643 „	„
III. 0·2660 „	„	0·3050 „	„	„	0·7373 „	„

daher in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel.	
Kohlenstoff . .	75·45	75·26	75·59	75·44	Theile
Wasserstoff . .	12·72	12·53	12·74	12·66	„
Sauerstoff . . .	11·83	12·21	11·67	11·90	„
Summe . . .	100·00	100·00	100·00	100·00	Theile [1]).

Diesen Resultaten der Analyse, entspricht im Mittel wieder zunächst die Formel: $C_4\ H_5\ O,\ C_{30}\ H_{29}\ O_3$.

Palmitin. Stenhouse fand in:

I. 0·3235 Grm. Palmitin,	0·3485 Grm. Wasser und	0·8960 Grm. Kohlensäure
II. 0·3384 „ „	0·3744 „ „	„ 0·9397 „ „
III. 0·3317 „ „	0·3665 „ „	„ 0·9195 „ „

daher in Procenten ausgedrückt:

	I.	II.	III.	Mittel	
Kohlenstoff . .	75·54	75·73	75·60	75·63	Theile
Wasserstoff . .	11·97	12·29	12·28	12·18	„
Sauerstoff . . .	12·49	11·98	12·12	12·19	„
Summe . . .	100·00	100·00	100·00	100·00	Theile.

Die mittlere Zusammensetzung entspricht fast vollkommen der Formel $C_{33}\ H_{32}\ O_4$, welche fordert:

Kohlenstoff . . . . . =	75·57	Theile
Wasserstoff . . . . . =	12·21	„
Sauerstoff . . . . =	12·22	„
Summe . . . . . =	100·00	Theile.

Lässt man nun für wasserfreie Palmitinsäure die Formel $C_{32}\ H_{31}\ O_3$ gelten, so wäre das Palmitin

$$C_{33}\ H_{32}\ O_4 = CHO,\ C_{32}\ H_{31}\ O_3,$$

eine höchst unwahrscheinliche Formel, für Palmitinsäure hingegen gleich $C_{30}\ H_{29}\ O_3$, erhält man:

$$C_{33}\ H_{32}\ O_4 = C_3\ H_3\ O,\ C_{30}\ H_{29}\ O_3,$$

eine ebenso unwahrscheinliche Formel, und es wäre sehr wünschenswerth, wenn Stenhouse's Versuche wiederholt würden, wobei nicht zu vergessen ist, dass er nur wenige Procente Palmitin aus Palmöl dem abscheiden konnte, und dass es Schwarz später nicht gelingen wollte aus Palmöl diese Verbindung darzustellen.

---

[1]) Schwarz hat in den Annalen der Chemie und Pharmacie, 57. Band, S. 71, die Analysen II. und III. mit einander verwechselt.

Fasst man das eben Angeführte zusammen, so ergibt sich unzweifelhaft, dass in den bisher untersuchten palmitinsauren Salzen das gefundene relative Verhältniss von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nicht der Formel $C_{32}\ H_{31}\ O_{3}$, sondern einer kohlenstoff- und wasserstoffärmeren Verbindung entspricht. Ferner finden wir durch den Palmitinsäure-Äther die Zusammensetzung $C_{30}\ H_{29}\ O_{3}$ für die wasserfreie Palmitinsäure bestätiget, so dass über die Gültigkeit der letzteren Formel kein Bedenken mehr obwalten kann. Auch die Analysen der folgenden Verbindung bestätigen diese Annahme und machen zugleich sehr wahrscheinlich, dass Stenhouse's Analysen des Palmitins aus unbekannten Gründen mit einem nicht unbeträchtlichen Fehler behaftet sind.

IV. Japanisches Wachs.

Dieses Handelsproduct wurde von Sthamer näher untersucht[1]), der daraus Palmitinsäure sowie Glycerin abschied und es auch wahrscheinlich machte, dass Substanzen mit verschiedenen Schmelzpunkten unter dem Namen japanisches Wachs, im Handel vorkommen. Das zur Analyse benützte Wachs schmolz bei 42°, und erstarrte bei 40°; nach dem Umkrystallisiren aus der ätherischen Lösung gaben:

I. 0·3580 Grm. Wachs	0·384 Grm. Wasser	und 0·9600 Grm. Kohlensäure
II. 0·1810 „ „	0·193 „ „	„ 0·4870 „ „
III. 0·2360 „ „	0·250 „ „	„ 0·6360 „ „

in Procenten somit:

	I.	II.	III.	Mittel.	
Kohlenstoff . .	73·13	73·38	73·50	73·34	Theile
Wasserstoff . .	11·92	11·85	11·77	11·85	„
Sauerstoff . . .	14·95	14·77	14·73	14·81	„
Summe . . .	100·00	100·00	100·00	100·00	Theile.

Dieser Zusammensetzung wird durch die empirische Formel $C_{33}\ H_{32}\ O_{5}$ Genüge geleistet, welche in 100 Theilen fordert.

Kohlenstoff. . . . . . =	73·33	Theile
Wasserstoff . . . . . =	11·85	„
Sauerstoff . . . . . . =	14·82	„
Zusammen	100·00	Theile.

Aber $C_{33}\ H_{32}\ O_{5} = C_{3}\ H_{3}\ O_{2},\ C_{30}\ H_{29}\ O_{3}$.

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 43. Band, Seite 335.

Das japanische Wachs ist also neutrales palmitinsaures Glycyloxyd, vorausgesetzt dass man $C_3\ H_3\ O_2$ für Glycyloxyd und $C_{30}\ H_{29}\ O_3$ für wasserfreie Palmitinsäure gelten lässt. Mit der alten Formel für diese Säure wäre:

$$C_{33}\ H_{32}\ O_5 = CHO_2,\ C_{32}\ H_{31}\ O_3,$$

eine höchst unwahrscheinliche theoretische Zusammensetzung.

V. Palmitonsäure.

Schwarz hat zu zeigen versucht [1], dass die Säure, welche man aus durch Schmelzen an der Luft gebleichtem Palmöl abscheidet, nicht Palmitinsäure, sondern eine neue Säure, die Palmitonsäure sei, welche der Formel $C_{31}\ H_{31}\ O_4$ entspricht und den Schmelzpunkt 52·5 bis 53°, dann den Erstarrungspunkt 51° besitzt.

Die von Schwarz ausgeführten ersten drei Analysen dieser Säure im Sauerstoffgas, sind nach seiner Angabe wegen eingetretener Explosionen ziemlich unsicher, sie geben als mittlere Zusammensetzung

Kohlenstoff	= 74·39	Theile
Wasserstoff	= 12·36	„
Sauerstoff	= 13·25	„
Summe	100·00	Theile,

wofür fast genau die Formel $C_{30}\ H_{30}\ O_4$ passt. Zwei weitere Analysen, bei denen durch Einschiebung eines Kupfer-Stöpsels in die Verbrennungsröhre die Explosionen vermieden waren, gaben von:

I. 0·2774 Grm. Substanz 0·3113 Grm. Wasser und 0·7600 Grm. Kohlensäure
II. 0·2773 „ „ 0·3080 „ „ „ 0 7595 „ „

also in 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel	
Kohlenstoff	74·72	74·66	74·69	Theile
Wasserstoff......	12·47	12·30	12·39	„
Sauerstoff	12·81	13·04	12·92	„
Zusammen	100·00	100·00	100·00	Theile.

In der That genügt die Analyse I, fast vollkommen der Formel $C_{31}\ H_{31}\ O_4$, Nr. II liegt zwischen $C_{30}\ H_{30}\ O_4$ und $C_{31}\ H_{31}\ O_4$, steht letzterer aber etwas näher, während für das arithmetische Mittel die Formel $C_{31}\ H_{31}\ O_4$ aufgestellt werden muss.

Schwarz führt jedoch weiter an, dass die Säure leicht destillire und dass die ersten Antheile des Destillates noch sehr weiss er-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 57. Band, Seite 58.

scheinen, den Schmelzpunkt 51° zeigen und bei der Analyse aus: 0·4132 Grm. Substanz, 0·4645 Grm. Wasser und 1·1340 Grm. Kohlensäure gaben, woraus in Procenten folgt:

Kohlenstoff	74·85	Theile
Wasserstoff........	12·49	„
Sauerstoff.........	12·66	„
	100·00	Theile.

Diese Zusammensetzung kann wohl für eine Säure $C_{31}\ H_{31}\ O_4$ genommen werden, liegt aber der Formel $C_{32}\ H_{32}\ O_4$ näher.

Bei länger fortgesetzter Destillation fiel der Schmelzpunkt auf 49°, selbst 46—47°, das Destillat hatte einen unangenehmen Geruch und war gelblich gefärbt. Destillationsproduct mit dem Schmelzpunkt 49° gab bei der Analyse von 0·2428 Grm. Substanz, 0·2845 Grm. Wasser und 0·6805 Grm. Kohlensäure, also in 100 Theilen:

Kohlenstoff	76·44	Theile
Wasserstoff........	13·02	„
Sauerstoff.........	10·54	„
Zusammen	100·00	Theile.

Es fordert aber:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$C_{38}\ H_{38}\ O_4$	76·51	12·75	10·74
$C_{39}\ H_{39}\ O_4$	76·72	12·79	10·49

Daher die nächstliegende Formel für das Destillat $C_{39}\ H_{39}\ O_4$ ist. Die so erhaltene Masse liess sich durch blosses Umkrystallisiren wieder auf den Schmelzpunkt 50°.5 bis 51° bringen und es lieferten jetzt bei der Verbrennung

0·3003 Grm. Substanz, 0·3410 Grm. Wasser und 0·8265 Grm. Kohlensäure also:

Kohlenstoff	= 75·06	Theile
Wasserstoff	= 12·62	„
Sauerstoff	= 12·32	„
	100·00	Theile,

fast genau der Formel $C_{32}\ H_{32}\ O_4$ genügend.

Die eben angeführten Thatsachen zeigen, dass beim Erhitzen und Destilliren der Palmitinsäure, für selbe die Formel $C_{30}\ H_{30}\ O_4$ gebraucht, der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zunehme, oder was dasselbe ist, der Sauerstoff-Gehalt abnehme, und dass höchst wahrscheinlich dabei Gemenge von Palmitinsäure mit Zerlegungs-

producten derselben erhalten werden, deren Schmelzpunkt um so niedriger liegt, je sauerstoffärmer diese Destillationsproducte sind.

Durch Umkrystallisiren gelingt es wieder, wenigstens zum Theil, die neu gebildeten Substanzen von der Palmitinsäure wegzuschaffen und eben dadurch den Schmelzpunkt des Destillates zu erhöhen, damit aber zugleich den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zu erniedrigen.

Schwarz untersuchte noch weiter die Salze seiner Palmitonsäure. Die von ihm als saures Barytsalz bezeichnete Verbindung gab bei 120° getrocknet von:

I. 0·3746 Grm. Salz 0·1038 Grm. kohlens. Baryt entsprechend 21·52 Proct. Baryt.
II. 0·0618 „ „ 0·0174 „ „ „ „ 21·87 „ „

Ferner lieferten:

III. 0·2072 Gr. 0·1820 Gr. Wasser 0·4566 Gr. Khls. und 0·057 Gr. kohlens. Baryt
IV. 0·2133 „ 0·1897 „ „ 0·4739 „ „ „ 0·0591 „ „ „

Daraus folgt in Procenten, wenn man die Kohlensäure des kohlensauren Barytes zu der von der Kalilauge aufgenommenen addirt:

	I.	II.	III.	IV.	
Baryt	21·52	21·87	21·37	21·52	Theile
Kohlenstoff ..	—	—	61·78	62·28	„
Wasserstoff ..	—	—	9·76	9·88	„
Sauerstoff ...	—	—	7·09	6·32	„
Zusammen	—	—	100·00	100·00	Theile.

Schwarz selbst hält III für fehlerhaft und findet sowie bei IV nur 60·10 und 60·59 Procente Kohlenstoff; aber selbst diese Zahlen angenommen, enthält das Barytsalz für palmitonsauren Baryt 2·54 Procente zu viel Baryt, 1·83 Procente zu viel Kohlenstoff und ebenso 0·40 zu viel Wasserstoff.

Auf gleiche Weise gibt das arithmetische Mittel der Analysen des von Schwarz als palmitonsaures Silberoxyd erklärten Salzes in Procenten:

Silberoxyd	= 28·31	Theile
Kohlenstoff...........	= 55·65	„
Wasserstoff	= 9·50	„
Sauerstoff	= 6·54	„
Summe	100·00	Theile,

gegen AgO, C_{31} H_{30} O_3 um 4·27 Procente zu wenig Silberoxyd und um 3·40 Procente und 1·08 Procente zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff.

Der von Schwarz dargestellte und untersuchte Palmitonsäure-Äther erstarrte bei 25° C. und entspricht wirklich nahe der Formel $C_4\ H_5\ O.\ C_{31}\ H_{30}\ O_3$, allein dies ist kein Beweis für die Existenz der Palmitonsäure, da aus einem Gemenge mehrerer Fettsäuren ebenfalls ein Gemenge von Äthern entstehen kann, das einen constanten Erstarrungspunkt besitzt. Diese Behauptung wird dadurch unterstützt, dass Schwarz aus bereits destillirter Palmitonsäure, also gemengt mit neuen Zerlegungsproducten, ebenfalls einen Äther lieferte, der aber im Verhältnisse mehr Kohlenstoff und Wasserstoff gab, nämlich:

76·20 Procente Kohlenstoff und
12·74 „ Wasserstoff,

während bei den Analysen des Äthers aus undestillirter Palmitonsäure, in Procenten nur

75·99 bis 75·67 Kohlenstoff und
12·47 „ 12·69 Wasserstoff

nachgewiesen werden konnte.

Die von Schwarz bei Einwirkung von Salpetersäure auf die in Rede stehende Fettsäure erhaltenen Resultate, sind ebenfalls nicht entscheidend, da die ausgeführten Analysen nicht nur stark unter einander differiren und sich bald mehr bald weniger den Formeln $C_{30}\ H_{30}\ O_4$ und $C_{31}\ H_{31}\ O_4$ nähern, sondern auch die ursprüngliche Fettsäure durch die längere Behandlung bei Kochhitze eine Veränderung erlitten haben musste.

Schwarz zeigte endlich, dass selbst im Kohlensäure-Strome destillirt, die Palmitinsäure eine Veränderung erleide, in Folge deren ihr Erstarrungspunkt auf 57° sinke. Die so destillirte Säure lieferte ihm aus

0·3160 Grm. 0·3582 Grm. Wasser und 0·8744 Grm. Kohlensäure, auf 100 Theile reducirt;

Kohlenstoff	=	75·47 Theile
Wasserstoff	=	12·60 „
Sauerstoff	=	11·93 „
Summe...		100·00 Theile

und der Formel $C_{34}\ H_{34}\ O_4$ entsprechend.

Nach dem Umkrystallisiren dieses Destillates aus Alkohol, also blosse Entfernung in Alkohol leicht löslicher Substanzen, gaben:

0·4555 Grm. Substanz 0·5105 Grm. Wasser und 1·2510 Grm. Kohlensäure also:

Kohlenstoff	=	74·91 Theile
Wasserstoff	=	12·45 „
Sauerstoff	=	12·64 „
Zusammen...		100·00 Theile,

wofür die Formel C_{32} H_{32} O_4 aufgestellt werden kann.

Es folgt also aus den gerade angeführten Analysen der palmitonsauren Salze von Schwarz gerade so wenig der Beweis für die Existenz einer neuen Fettsäure C_{31} H_{31} O_4, wie aus denen des vermeintlichen Säure-Hydrates selbst, das auf eine sehr natürliche Weise sich als blosses Gemenge von unveränderter Palmitinsäure mit einem oder mehreren Zerlegungsproducten derselben erklären lässt, welche der leichten Veränderlichkeit der Palmitinsäure beim Erhitzen wegen, in um so grösserer Menge entstehen, einer je höheren Temperatur die Säure ausgesetzt wurde und je länger die Erwärmung dauerte.

Da nicht nur Schwarz durch längere Zeit erhitzte oder destillirte Palmitinsäure der Untersuchung unterzog, sondern sowohl früher als später dies auch von Anderen geschah, so gebe ich im Folgenden den Theil dieser Untersuchungen, welcher für vorliegenden Zweck von Belang ist, ebenfalls nach dem Äquivalente des Kohlenstoffes = 6·00 umgerechnet.

Fremy hatte Palmitinsäure bis 300° erhitzt, die Säure krystallisirte dann aus der alkoholischen Lösung warzenförmig, statt wie ursprünglich in Blättchen, und es gaben:

0·2790 Grm. der Säure 0·314 Wasser und 0·7650 Kohlensäure[1]), also:

Kohlenstoff	=	74·78 Theile
Wasserstoff	=	12·51 „
Sauerstoff	=	12·71 „
Zusammen...		100·00 Theile,

welche Zusammensetzung C_{31} H_{31} O_4 nahe kömmt.

Ferner destillirte Fremy die Palmitinsäure und sagt ausdrücklich, dass dabei etwas Öl gebildet wird, das mit Alkohol wegzuwaschen ist; die destillirte Säure gab von:

[1]) In Fremy's Abhandlung, Annalen der Chemie und Pharmacie, 36. Band, Seite 44, steht hier durch einen Druckfehler 0·775 Grm. Kohlensäure.

0·2560 Grm., 0·2930 Grm. Wasser und 0·6980 Grm. Kohlensäure, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	..... =	74·36	Theile
Wasserstoff	..... =	12·72	„
Sauerstoff	...... =	12·92	„
		100·00	Theile,

für welche Zusammensetzung die Formel C_{30} H_{30} O_4 und eben so gut C_{31} H_{31} O_4 entspricht.

Die Silberverbindung dieser destillirten Palmitinsäure lieferte von:

0·3190 Grm. Salz 0·1000 Grm. Silberoxyd, ferner gaben
0·4240 „ „ 0·3310 „ Wasser und 0·8230 Grm. Kohlensäure,

woraus folgt:

Silberoxyd	...... =	31·35	Theile
Kohlenstoff	...... =	52·93	„
Wasserstoff	..... =	8·67	„
Sauerstoff	...... =	7·05	„
	Summe...	100·00	Theile,

für eine Formel geltend, welche zwischen AgO, C_{32} H_{31} O_3 und AgO, C_{33} H_{32} O_3 liegt.

Sthamer destillirte japanisches Wachs, also palmitinsaures Glycyloxyd, verseifte das Destillat, zerlegte die gebildete Seife, schmolz die erhaltene Fettsäure in Wasser und behandelte sie dann mit Alkohol. Das solcher Weise erhaltene Product war warzenförmig, krystallisirt, und schmolz bei 61 bis 62°. Die Analyse lieferte in:

0·2280 Grm. Säure, 0·2600 Grm. Wasser und 0·6235 Grm. Kohlensäure, entsprechend:

Kohlenstoff	...... =	74·58	Theile
Wasserstoff	..... =	12·67	„
Sauerstoff	.... =	12·75	„
	Zusammen ...	100·00	Theilen,

wofür die Formel C_{31} H_{31} O_4 am nächsten liegt.

Das Silbersalz dieser Säure gab von:

0·3300 Grm. Salz 0·0960 Grm. Silber und aus
0·3120 „ „ 0·2360 „ Wasser und 0·601 Grm. Kohlensäure,

sonach in 100 Theilen:

Silberoxyd......	=	31·25	Theile
Kohlenstoff......	=	52·54	„
Wasserstoff.....	=	8·41	„
Sauerstoff.......	=	7·80	„
Summe...		100·00	Theile,

welche Zusammensetzung keiner der früher für verschiedene fettsaure Silbersalze gegebenen Formeln Genüge leistet, dennoch aber am ersten unter AgO, C_{31} H_{30} O_3 einreihbar wäre.

Auch Brodie stellte Palmitinsäure durch Destillation des Myricins, Bildung und Zerlegung des Barytsalzes des Destillationsproductes dar. Die sonach mit Schwarz's Palmitonsäure identisch sein sollende Säure schmolz bei 62°. Es gaben bei der Analyse:

I. 0·2592 Grm. Säure	0·2931 Grm. Wasser	und	0·7165 Grm. Kohlensäure
II. 0·2500 „ „	0·27925 „ „	„	0·6865 „ „
III. 0·2775 „ „	0·3110 „ „	„	0·75925 „ „

also in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel.	
Kohlenstoff.....	75·39	74·89	74·62	74·90	Theile
Wasserstoff.....	12·56	12·41	12·45	12·48	„
Sauerstoff......	12·05	12·70	12·93	12·62	„
	100·00	100·00	100·00	100·00	Theile.

Hiernach entspricht Analyse I der Formel C_{33} H_{33} O_4
„ „ „ II „ „ C_{32} H_{32} O_4
„ „ „ III „ „ C_{31} H_{31} O_4
„ „ das arithm. Mittel d. Form. C_{32} H_{32} O_4

Das Silbersalz gab von:

I. 0·5006 Grm. Salz	0·1479 Grm. Silber	gleich 31·73	Procenten Silberoxyd
II. 0·2295 „ „	0·0685 „	„ 32·06	„ „

Im Mittel also 31·90 Procente Silberoxyd. Ferner lieferten: 0·3505 Grm. Salz, 0·2758 Grm. Wasser und 0·6873 Grm. Kohlensäure oder in Procente umgewandelt:

Silberoxyd......	=	31·90	Theile
Kohlenstoff.....	=	53·48	„
Wasserstoff.....	=	8·74	„
Sauerstoff......	=	5·88	„
Zusammen...		100·00	Theile,

am nächsten der Formel AgO, C_{33} H_{32} O_3 kommend.

Es bestätigen somit die von Fremy, Sthamer und Brodie ausgeführten Analysen, das bereits bei Besprechung von Schwarz's Arbeiten über die Palmitonsäure, Angeführte.

VI. Myristinsäure und deren Verbindungen.

Wir besitzen bis jetzt nur eine einzige ausführliche Arbeit über die in der Muskatbutter enthaltene Myristinsäure und deren Verbindungen, von Playfair [1]). Dieser Chemiker machte fünf Analysen mit einer Säure bei 49° schmelzend, und erhielt von:

I.	0·351 Grm. Substanz	0·389 Grm. Wasser und	0·941 Grm. Kohlensäure
II.	0·309 „ „	0·342 „ „ „	0·829 „ „
III.	0·412 „ „	0·454 „ „ „	1·101 „ „
IV.	0·250 „ „	0·276 „ „ „	0·670 „ „
V.	0·278 „ „	0·309 „ „ „	0·744 „ „

also in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kohlenstoff	73·12	73·17	72·88	73·09	72·99	73·05
Wasserstoff	12·31	12·30	12·24	12·27	12·35	12·30
Sauerstoff	14·57	14·53	14·88	14·64	14·66	14·65
Summe	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00 Thl.

Da aber fordert:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$C_{26} H_{26} O_4$ =	72·90	12·15	14·95
$C_{27} H_{27} O_4$ =	73·30	12·22	14·48
$C_{28} H_{28} O_4$ =	73·68	12·28	14·04

so entsprechen die Analysen I, II, IV und V der Formel

$$C_{27} H_{27} O_4$$

und nur Analyse III der Formel $C_{26} H_{26} O_4$, während Playfair für die Myristinsäure die Formel $C_{28} H_{28} O_4$ aufstellt. Es darf übrigens nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Analyse III mit zweimal aus Alkohol krystallisirter Säure gemacht wurde, während bei I und II nur eine einmalige Krystallisation erfolgte, und Analyse IV, von Miller mit durch Zersetzung des Kalisalzes erhaltener Säure ausgeführt ist.

Myristinsaures Kali. Playfair erhielt aus:

I.	0·354 Grm. der Verbindung	0·324 Grm. Wasser und	0·797 Grm. Kohlensäure
II.	0·324 „ „ „	0·296 „ „ „	0·727 „ „
	0·404 „ „ „	1·300 Grm. schwefelsaures Kali,	

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 37. Band, Seite 152.

hieraus folgt in Procenten:

	I.	II.	Mittel	
Kali	17·41	17·41	17·41	Theile
Kohlenstoff.	63·62	63·41	63·52	„
Wasserstoff	10·17	10·13	10·15	„
Sauerstoff	8·81	9·05	8·92	„
Summe. . .	100·00	100·00	100·00	Theile

aber:

	Kali.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
KO, C_{26} H_{25} O_3 fordert	18·70	61·87	9·52	9·91
KO, C_{27} H_{26} O_3 „	18·19	62·51	10·03	9·27
KO, C_{28} H_{27} O_3 „	17·71	63·12	10·15	9·02

es entspricht also die gefundene Zusammensetzung zunächst der Formel ***KO***, C_{28} H_{27} O_3.

Myristinsaurer Baryt.

I. 0·797 Grm. gaben 0·266 Grm. kohlensauren Baryt, dann
0·858 „ „ 0·691 „ Wasser und 1·702 Grm. Kohlensäure.
II. 0·481 „ „ 0·161 „ kohlensauren Baryt, dann
0·317 „ „ 0·257 „ Wasser und 0·634 Grm. Kohlensäure

hieraus folgt auf die Summe 100 reducirt:

	I.	II.	Mittel.	
Baryt.	25.92	25·10	25·96	Theile
Kohlenstoff	56·12	56·58	56·35	„
Wasserstoff	8·95	9·01	8·98	„
Sauerstoff	9·01	8·41	8·71	„
	100·00	100·00	100·00	Theile,

es fordert jedoch

	Baryt.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
BaO, C_{26} H_{25} O_3	27·19	55·41	8·88	8·52
BaO, C_{27} H_{26} O_3	26·53	56·14	9·01	8·32
BaO, C_{28} H_{27} O_3	25·90	56·85	9·13	8·12

so dass das gefundene arithmetische Mittel sowohl der Formel ***BaO***, C_{27} H_{26} O_3 als auch ***BaO***, C_{28} H_{27} O_3 entsprechen kann.

Playfairs Analysen des Myristinsauren Silberoxydes lieferten von:

I. 0·361 Grm. Substanz 0·267 Grm. Wasser und 0·646 Grm. Kohlensäure
II. 0·340 „ „ 0·243 „ „ „ 0·610 „ „
III. 0·553 „ „ 0·4015 „ „ „ 0·992 „ „

Ferner sollten 0·704 Grm. Substanz, 0·277 Grm. Silber gegeben haben, allein hier befindet sich in Playfair's Abhandlung ein Druckfehler, so dass die Silberbestimmung ausgeschlossen werden muss. Man hat sonach in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel	
Kohlenstoff	48·80	48·93	48·92	48·89	Theile
Wasserstoff....	8·22	7·94	8·07	8·08	„

jedoch:

		Silberoxyd.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$AgO, C_{26} H_{25} O_3$	fordert	36·14	48·60	7·79	7·47
$AgO, C_{27} H_{26} O_3$	„	35·37	49·39	7·93	7·31

Das arithmetische Mittel des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes schliesst sich also am nächsten den von der Formel $AgO, C_{26} H_{25} O_3$ geforderten Zahlen an.

Myristinsäure-Äther. Die untersuchte Verbindung hatte die Dichte 0·864.

I. 0·243 Grm. gaben 0·273 Grm. Wasser und 0·653 Grm. Kohlensäure
II. 0·199 „ „ 0·221 „ „ „ 0·535 „ „

in 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel	
Kohlenstoff	73·29	73·32	73·31	Theile
Wasserstoff	12·48	12·34	12·41	„
Sauerstoff.......	14·23	14·34	14·28	„
	100·00	100·00	100·00	Theile.

Es kommen aber folgenden Formeln in Procenten zu:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$C_4 H_5 O, HO, C_{26} H_{25} O_3$	71·71	12·35	15·94
$C_4 H_5 O, HO, 2\ C_{26} H_{25} O_3$	73·68	12·28	14·04
$C_4 H_5 O, C_{26} H_{25} O_3$	74·38	12·40	13·22
$C_4 H_5 O, C_{27} H_{26} O_3$	74·70	12·45	12·85
$C_4 H_5 O, C_{28} H_{27} O_3$	75·00	12·50	12·50

somit kann der Myristinsäure-Äther am besten noch unter die Formel $C_4 H_5 O, HO, 2\ C_{26} H_{25} O_3$ subsummirt werden, obschon auch diese Formel nicht vollkommen genügt.

Myristin. Für diese Verbindung fand Playfair den Schmelzpunkt 31°. Es entsprachen:

I. 0·3045 Grm. Myristin, 0·344 Grm. Wasser und 0·830 Grm. Kohlensäure
II. 0·4060 „ „ 0·452 „ „ „ 1·104 „ „
III. 0·3100 „ „ 0·341 „ „ „ 0·847 „ „

oder in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff	74·52	74·16	74·52	74·44 Theile
Wasserstoff....	12·52	12·37	12·22	12·37 „
Sauerstoff.....	12·96	13·47	13·26	13·19 „
Summe ..	100·00	100·00	100·00	100·00 Theile.

da nun fordert:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$C_3 H_3 O_2, C_{26} H_{25} O_3$	71·90	11·57	16·53
$C_3 H_3 O_2, C_{27} H_{26} O_3$	72·29	11·65	16·06
$C_3 H_3 O_2, HO, 2 C_{26} H_{25} O_3$	72·37	11·85	15·78
$C_3 H_3 O_2, C_{28} H_{27} O_3$	72·66	11·72	15·62
$C_3 H_3 O_2, HO, 2 C_{27} H_{26} O_3$	72·77	11·92	15·31
$C_3 H_3 O_2, 2 C_{26} H_{25} O_3$	73·83	11·86	14·31
$C_3 H_3 O_2, 2 C_{27} H_{26} O_3$	74·19	11·93	13·88
$C_3 H_3 O_2, 2 C_{28} H_{27} O_3$	74·53	12·00	13·47

so käme nach Playfair's Analysen die Formel $C_3 H_3 O_2, 2 C_{28} H_{27} O_3$ dem Myristin am nächsten. Allein aus sämmtlichen Angaben in dessen Abhandlung geht sowie aus seinen eigenen Aussagen hervor, dass er nicht mit vollkommen reiner Myristinsäure arbeitete, sondern mit einer Säure, die entweder kleine Mengen Palmitinsäure oder Stearinsäure enthielt.

VII. Laurostearinsäure und deren Verbindungen.

Die Laurostearinsäure wurde zuerst von Marsson [1]) aus den Lorbeeren dargestellt; später zeigte Sthamer [2]), dass die Pichurimbohnen dieselbe Säure enthalten und nannte sie Pichurimtalgsäure; endlich gelang es Görgey [3]) diese Fettsäure in beträchtlicher Menge aus dem Cocosnussöl abzuscheiden.

Marssons Laurostearinsäure schmolz bei 42 bis 43° und lieferte bei der Analyse von:

I. 0·3037	Grm. Säure	0·3295	Grm. Wasser	und	0·7970	Grm. Kohlensäure
II. 0·2435	„ „	0·2650	„ „	„	0·6370	„ „
III. 0·3278	„ „	0·3535	„ „	„	0·8605	„ „
IV. 0·2160	„ „	0·2325	„ „			

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 41. Band, Seite 329.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 53. Band, Seite 390.

[3]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften 1. Bandes, 2. Abtheilung, Seite 37.

Sthamers Untersuchungen einer Säure mit dem Schmelzpunkte 43° gaben aus:

V. 0·2435	Grm.	0·2610	Grm.	Wasser und	0·6370	Grm.	Kohlensäure
VI. 0·3190	„	0·3430	„	„ „	0·8370	„	„
VII. 0·2860	„	0·3090	„	„ „	0·7500	„	„
VIII. 0·2710	„	0·2890	„	„ „	0·7100	„	„

Görgey's Säure endlich schmolz zwischen 42 und 43°, und es entstanden bei der Verbrennung aus:

IX. 0·4175	Grm.	Säure	0·4480	Grm.	Wasser und	1·0930	Grm.	Kohlensäure
X. 0·2880	„	„	0·3105	„	„ „	0·7640	„	„

Hieraus folgt in Procenten und in Formeln ausgedrückt da:

		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	
$C_{22} H_{22} O_4$	braucht	70·97	11·84	17·19	Theile
$C_{23} H_{23} O_4$	„	71·50	11·92	16·58	„
$C_{24} H_{24} O_4$	„	72·00	12·00	16·00	„
$C_{25} H_{25} O_4$	„	72·46	12·08	15·46	„

№ der Analyse	Analytiker	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Formel.
I.	Marsson	71·57	12·06	16·37	$C_{23} H_{23} O_4$
II.	Marsson	71·35	12·09	16·56	$C_{23} H_{23} O_4$
III.	Marsson	71·56	11·98	16·46	$C_{23} H_{23} O_4$
IV.	Marsson	—	11·96	—	—
Mittlere Zusammensetzung:		71·49	12·02	16·49	$C_{23} H_{23} O_4$
V.	Sthamer	71·35	11·91	16·74	$C_{23} H_{23} O_4$
VI.	Sthamer	71·56	11·95	16·49	$C_{23} H_{23} O_4$
VII.	Sthamer	71·52	12·00	16·48	$C_{23} H_{23} O_4$
VIII.	Sthamer	71·45	11·85	16·70	$C_{23} H_{23} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		71·47	71·93	16·60	$C_{23} H_{23} O_4$
IX.	Görgey	71·40	11·92	16·68	$C_{23} H_{23} O_4$
X.	Görgey	72·35	11·98	15·67	$C_{25} H_{25} O_4$
Mittlere Zusammensetzung:		71·87	11·95	16·18	$C_{24} H_{24} O_4$

Somit entsprechen unter 10 Analysen von drei verschiedenen Analytikern ausgeführt und mit Säure aus drei verschiedenen Rohmaterialien, neun der Formel $C_{23} H_{23} O_4$ und nur eine der Formel $C_{25} H_{25} O_4$, so dass die erstere Zusammensetzung die wahrscheinlichere erscheint. Die Analysen der laurostearinsauren Salze gaben jedoch andere Resultate, denn:

Laurostearinsaures Natron von Marsson dargestellt und analysirt, gab nach dem Trocknen bei 100°, von:

I. 0·598	Grm.	Salz	0·1880	Grm.	schwefelsaures Natron	= 13·76	Proc. Natron
II. 0·567	„	„	0·1805	„	„ „	= 13·93	„ „

welchem im Mittel 13·85 Procente Natron entsprechen.

Es fordert aber:

	Natron.	Säure.	
$NaO, C_{23}\, H_{22}\, O_3$	14·50	85·50	Theile
$NaO, C_{24}\, H_{23}\, O_3$	14·04	85·96	„

Somit gilt für das Natronsalz die Formel

$$NaO, C_{24}\, H_{23}\, O_3,$$

Laurostearinsaurer Baryt von Görgey untersucht lieferte aus

I.	0·1170 Grm. Salz	0·0430 Grm. kohlensauren Baryt	=28·54%	Baryt
II.	0·1920 „ „	0·0700 „ „ „	=28·32 „	„
III.	0·1132 „ „	0·0415 „ „ „	=28·47 „	„

Im Mittel 28·44 Procente Baryt.

Ferner gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

I.	0·259 Grm. Salz	0·201 Grm. Wasser und	0·502 Grm. Kohlensäure
II.	0·304 „ „	0·239 „ „ „	0·612 „ „
III.	0·259 „ „	0·212 „ „ „	0·513 „ „

daher in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel.	
Baryt..........	28·44	28·44	28·44	28·44	Theile
Kohlenstoff......	52·86	54·91	54·02	53·93	„
Wasserstoff.....	8·62	8·74	9·10	8·82	„
Sauerstoff.......	10·08	7·91	8·44	8·81	„
Summe.......	100·00	100·00	100·00	100·00	Theile.

Das arithmetische Mittel genügt nahezu der Formel $BaO, C_{24}\, H_{23}\, O_3$, denn diese fordert:

Baryt..........	=	28·61	Theile
Kohlenstoff......	=	52·82	„
Wasserstoff.....	=	8·60	„
Sauerstoff.......	=	8·97	„
Summe...	=	100·00	Theile.

Laurostearinsaures Silberoxyd lieferte Marsson bei 100° getrocknet aus:

0·3625 Grm.	0·1253 Grm. Silber entsprechend	37·13	Procenten Silberoxyd
0·3968 „	0·1370 „ „ „	37·08	„ „
0·2075 „	0·0720 „ „ „	37·25	„ „
0·3865 „	0·1335 „ „ „	37·10	„ „

Im Mittel also 37·15 Procente Silberoxyd.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:

0·2395 Grm. Salz, 0·1637 Grm. Wasser und 0·4090 Grm. Kohlensäure, also in Procenten:

Kohlenstoff = 46·58 Theile, Wasserstoff = 7·60 Theile, während verlangen

	Silberoxyd.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$AgO, C_{25} H_{24} O_3$	= 36·94	47·77	7·64	7·65 Theile
$AgO, C_{24} H_{23} O_3$	= 37·79	46·92	7·49	7·80 „
$AgO, C_{23} H_{22} O_3$	= 38·67	46·00	7·33	8·00 „

somit wäre die Formel des Silbersalzes $AgO, C_{24} H_{23} O_3$.

Sthamer's Analysen des Silbersalzes gaben von

0·2575 Grm.	0·0905 Grm. Silber	= 37·75	Procente	Silberoxyd
0 4835 „	0·1705 „ „	= 37·88	„	„
0·5410 „	0·1900 „ „	= 37·72	„	„

Im Mittel 37·79 Procente Silberoxyd.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

I. 0·4080 Grm.	0·280 Grm.	Wasser und	0·698 Grm.	Kohlensäure
II. 0·3390 „	0·224 „	„ „	0·579 „	„

oder in 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel.
Silberoxyd......	37·79	37·79	37·79 Theile
Kohlenstoff......	46·66	46·58	46·62 „
Wasserstoff.....	7·63	7·34	7·48 „
Sauerstoff......	7·92	8·29	8·11 „
Summe...	100·00	100·00	100·00 Theile.

Also wieder zunächst der Formel $AgO, C_{24} H_{23} O_3$ liegend.

Laurostearinsäure-Äther von Görgey untersucht, hatte bei 20° C. eine Dichte von 0·86, und kochte bei 264°. Der nach Kopp berechnete Siedepunkt, den des Essigäthers gleich 74° als Grundlage, folgt ebenfalls zu 264°, wobei der neue Äther als $C_4 H_5 O, C_{24} H_{23} O_3$ angenommen war.

Bei der Analyse entstanden aus:

0·3118 Grm. Äther, 0·3484 Grm. Wasser und 0·8393 Grm. Kohlensäure, oder in Procenten:

	Gefunden.	$C_{28} H_{28} O_4$ fordert
Kohlenstoff.....	73·41	73·68 Theile
Wasserstoff.....	12·42	12·28 „
Sauerstoff......	14·17	14·04 „
Zusammen...	100·00	100·00 Theile.

Es muss also der Analyse zufolge der Laurostearinsäure-Äther mit der Formel $C_4\ H_5\ O,\ C_{24}\ H_{23}\ O_3$ bezeichnet werden.

Laurostearin von Marsson bereitet und untersucht schmolz bei 44 bis 45°. Es entwickelten:

I. 0·2500 Grm. 0·2630 Grm. Wasser und 0·6710 Grm. Kohlensäure
II. 0·3035 „ 0 3155 „ „ „ 0·8175 „ „
III. 0·2305 „ 0·2430 „ „ „ 0·6182 „ „

das ist in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	73·20	73·46	73·15	73·27
Wasserstoff	11·69	11·55	11·71	11·65
Sauerstoff	15·11	14·99	15·14	15·08
Summe...	100·00	100·00	100·00	100·00

Diesen Zusammensetzungen liegen nahe die Formeln:

		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
$C_3\ H_3\ O_2,\ C_{23}\ H_{22}\ O_3$	fordernd	69·77	11·63	18·60
$C_3\ H_3\ O_2,\ HO,\ 2\ C_{23}\ H_{22}\ O_3$	„	71·01	11·60	17·39
$C_3\ H_3\ O_2,\ C_{24}\ H_{23}\ O_3$	„	71·05	11·40	17·55
$C_3\ H_3\ O_2,\ HO,\ 2\ C_{24}\ H_{23}\ O_3$	„	71·50	11·68	16·82
$C_3\ H_3\ O_2,\ 2\ C_{24}\ H_{23}\ O_3$	„	73·03	11 69	15·28

somit ist die letzte Formel die für das Laurostearin nach Marsson's Analysen geltende.

Sthamer's Analysen von Laurostearin, das zwischen 45 und 46° schmolz, lieferten aus:

I. 0 3373 Grm. Laurostearin 0·350 Grm. Wasser und 0·9095 Grm. Kohlensäure
II. 0·3870 „ „ 0·399 „ „ „ 1·0400 „ „
III. 0·1610 „ „ 0·165 „ „ „ 0·4330 „ „
IV. 0·3990 „ „ 0·405 „ „ „ 1·0750 „ „
V. 0·2100 „ „ 0·211 „ „ „ 0·5650 „ „

und auf die Summe Hundert reducirt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel	
Kohlenstoff	73·54	73·29	73·35	73·48	73·38	73·41	Theile
Wasserstoff	11·53	11·46	11·39	11·29	11·16	11·37	„
Sauerstoff	14·93	15·25	15·26	15·23	15·46	15·22	„
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	Theile.

Die mittlere Zusammensetzung entspricht wieder der Formel $C_3\ H_3\ O_2,\ 2\ C_{24}\ H_{23}\ O_3$.

Wenn also auch die Analysen des Laurostearinsäure-Hydrates fast einstimmig zur Formel $C_{23}\ H_{23}\ O_4$ führen, so ist die Zusammensetzung ihrer Salze der Art, dass man zur Annahme der Formel

$C_{24}\ H_{24}\ O_4$ für die Laurostearin- oder Pichurimtalgsäure genöthiget wird.

Es erscheint somit nach den Analysen des japanischen Wachses, Laurostearins und Myristins höchst wahrscheinlich, dass in denselben der Körper $C_3\ H_3\ O_2$ enthalten ist, das ist Glycyloxyd mit dem halb so grossen Äquivalente als man bisher annahm, woraus, zusammengehalten mit dem beim Glycerin Angeführten, weiter folgt, dass kein wesentlicher Grund vorhanden sei, für letzteren Körper eine andere als die von Lecanu gewählte Formel zu gebrauchen.

Eben so wenig hat man Ursache jetzt mehr die Existenz das von Berzelius vorgeschlagene hypothetische Radical: Lipyl $= C_3\ H_2$ zu postuliren [1]) und anzunehmen, dass es das Lipyloxyd $C_3\ H_2\ O$ sei, das sich statt des Glycyloxydes mit den Fettsäuren verbinde, und eben dadurch unsere Fette bilde, bei Ausscheidung aus der Verbindung aber, durch Aufnahme von zwei Äquivalenten Wasser Glycerin liefere.

Schliesslich will ich der Übersichtlichkeit halber, noch die Folgerungen vorliegender Discussion über die Zusammensetzung einiger Bestandtheile der Fette, soweit selbe aus den bisher angestellten Betrachtungen sich ergibt, kurz zusammenstellen.

1. Für das Glycerin braucht nicht die Formel $C_6\ H_8\ O_6$ geschrieben zu werden, da $C_3\ H_4\ O_3$ eben so gut entspricht, ja sogar noch etwas mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, wenn man von der blossen Hypothese abstrahirt, dass der Kohlenstoff nur nach geraden Zahlen in den organischen Körpern mit anderen Grundstoffen verbunden vorkömmt.

2. Das Stearin ist selbst nach den neuesten Arbeiten von Duffy, als blosses Gemenge mit anderen fettsauren Salzen untersucht. Liebig und Pelouze's Analysen entsprechen jedoch der Formel $C_3\ H_3\ O_2$, $C_{36}\ H_{35}\ O_3$.

3. Der Palmitinsäure entspricht aus den bisherigen Analysen gefolgert nicht die Formel $C_{32}\ H_{32}\ O_4$, sondern $C_{30}\ H_{30}\ O_4$.

4. Das japanische Wachs ist eben so neutrales palmitinsaures Glycyloxyd: $C_3\ H_3\ O_2$, $C_{30}\ H_{29}\ O_3$.

5. Die von Schwarz angenommene Palmitonsäure stellt sich nach den bisherigen Analysen als ein Gemenge von Palmitin-

---

[1]) Berzelius, Jahresbericht 23. Band, Seite 402.

säure mit einem oder mehreren Zerlegungsproducten derselben heraus.

6. Der Myristinsäure kommt keinesfalls die Formel $C_{28}\ H_{38}\ O_4$ sondern $C_{27}\ H_{27}\ O_4$ oder $C_{26}\ H_{26}\ O_4$ zu, nur dem Myristin entspräche nach Playfairs Analysen mit nicht vollkommen reiner Substanz die Formel $C_3\ H_3\ O_2$, 2 $C_{28}\ H_{27}\ O_3$.

7. Die Laurostearinsäure entspricht nach der Zusammensetzung ihrer Salze, wirklich der bisher angenommenen Formel $C_{24}\ H_{24}\ O_4$ und das Laurostearin wird durch $C_3\ H_3\ O_2$, 2 $C_{24}\ H_{23}\ O_3$ repräsentirt, ist also saures laurostearinsaures Glycyloxyd.

Über das Gefrieren des Wassers im luftverdünnten Raume und die dabei durch das Verdunsten des Eises erzeugte Kälte [1].

Von dem w. M. **Prof. A. Schrötter.**

Unmittelbar nachdem Leslie's schöne Entdeckung, die beim Verdunsten des Wassers entstehende Kälte durch möglichste Beschleunigung dieses Processes bis weit unter den Gefrierpunkt zu bringen, bekannt geworden war, nämlich noch in demselben Jahre (1811), veröffentlichte Confiliachi zu Pavia eine sehr lehrreiche Experimental-Untersuchung über diesen Gegenstand. In Deutschland wurde diese Arbeit durch eine gelungene freie Darstellung Gilbert's [2]) bekannt.

Seit dieser Zeit ist das Gefrieren des Wassers unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure ein gewöhnlicher Schulversuch geworden, und die Industrie macht nun einen so umfassenden Gebrauch von diesem Instrumente, um bei niederer Temperatur eine rasche Verdunstung zu bewirken, dass es in derselben unentbehrlich geworden ist.

---

[1]) Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit legte ich bereits in der Sitzung vom 18. November v. J. vor. Der für Versuche dieser Art so ausnehmend ungünstige Winter, so wie die eingetretene Nothwendigkeit einiger Veränderungen an der Luftpumpe, deren Ausführung sich sehr in die Länge zog, sind die Veranlassung, dass ich erst in dieser Sitzung das fertige Manuscript überreichen kann.

[2]) Dessen Annalen der Physik, neue Folge Bd. 13, S. 342; Bd. 43. Der ganzen Reihe, 1813.